

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/125,934 Q01635
Filed November 30, 2000
Darryl Mexic
(202) 293-7060
9 of 9

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 3月28日

出願番号
Application Number:

特願2000-089320

出願人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

RECEIVED

RECEIVED

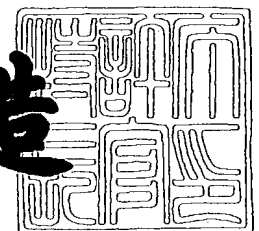
Technology Center

Technology Center 2000

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3088849

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P-33578-1
 【提出日】 平成12年 3月28日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 G03C 7/570
 G03C 1/83

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石井 善雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 野村 秀昭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 矢吹 嘉治

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第341069号

【出願日】 平成11年11月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カラー画像読み取り方法及びハロゲン化銀カラー写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 赤外線吸収色素を含有する中間層を少なくとも1層有する撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施し、得られた画像から反射光を利用して第一画像情報を光電的に読み取るとともに、透過光を利用して第二画像情報を光電的に読み取り、読み取った第一及び第二の画像情報を電気的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換するカラー画像読み取り方法。

【請求項2】 該カラー感光材料が消色型アンチハレーション染料を含有するアンチハレーション層を有していることを特徴とする請求項1に記載のカラー画像読み取り方法。

【請求項3】 第一及び第二の画像情報から変換して得られた電気的な青、緑、赤のデジタル画像情報にさらに画像処理を施すことを特徴とする請求項1又は2に記載のカラー画像読み取り方法。

【請求項4】 第一画像情報が、感光材料の裏面側から読み取った裏面側感光層に記録された画像情報と、感光材料の表面側から読み取った表面側感光層に記録された画像情報の2種類の画像情報からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のカラー画像読み取り方法。

【請求項5】 第一画像情報の読み取り光が赤外線であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のカラー画像読み取り方法。

【請求項6】 現像処理済みのハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像から反射光を利用する光電的な画像情報の読み取りと、透過光を利用する光電的な画像情報の読み取りを行い、両読み取り情報をデジタル画像情報に変換するカラー感光材料であって、赤外線吸収色素を透過濃度で少なくとも0.05含有する中間層を少なくとも1層有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項7】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層、透過濃度で少なくとも0.5の赤外線吸収色素を含有した少なくとも1層の中間層および消色型染料を含有したアンチハレーション層を有したことを特徴とするハロゲン化銀

カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、撮影済みのハロゲン化銀感光材料を用いた簡易迅速なカラー画像形成方法に関し、カラー画像を読み出し、簡便にデジタル画像情報に変換する方法に関する。さらに詳しくは、鮮鋭度の優れた画像情報を精度良く、短時間に読み取ってデジタル画像情報に変換して利用できる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

カラー写真市場では、撮影済みのカラー感光材料（以後カラーフィルムとも呼ぶ）を現像所で現像処理し、得られた画像を印画紙にプリントしてカラープリントを得るいわゆるカラーフィルム・ペーパーシステムが通常行われている。カラー写真市場に見られる近年の動向として、（１）現像サイトの分散化、すなわち写真店などの店頭からカラーフィルムを集めて現像し、できあがったカラープリントを写真店経由で顧客に渡す従来の集約型の大型現像所（大ラボ）から、店頭で顧客のフィルムを現像してその場でカラープリントを渡す店頭現像所（ミニラボ）への分散化の動きと、（２）デジタル写真画像の普及、すなわち写真画像をデジタルに扱うデジタルミニラボの出現によって、撮影したフィルムの画像の電子記録化や電子的に記録されたデジタル画像ソースからのプリントサービスの普及傾向が顕著となりつつある。しかしながら、上記（１）に関しては、ミニラボによる現像サイトの分散化によってカラーフィルムを顧客から受け取ってから出来上がりプリントを渡すまでの時間は著しく短縮されたことも事実であるが、なお３０分程度を要し、その中でもフィルムの現像には１０分以上を要しているのが現状である。その上現像処理液を扱うので、メンテナンスに手間がかかり簡易化の余地は少ない。また、上記（２）に関してはフィルム情報のデジタル化サービスには、時間がかかり（たとえば数日も）、またサービス拠点も限られている。

そのため、現在のカラーフィルム・ペーパーシステムでは得られない、格段の

迅速性及び簡易性と、それに加えてカラーフィルムを現像処理して得られるカラー画像のデジタル画像情報化によって、各種の画像メディアへの展開が迅速、簡便に行えるシステムの実現が望まれている。

【0003】

このニーズにこたえる方法として国際出願WO98/19216及び98/25399号では、カラーフィルムを黑白現像し、得られた画像を反射光と透過光で走査して読み取ったそれぞれの画像情報からカラー画像を構成させる方法が開示されている。この方法では、カラーフィルムを搬送させながら現像液と接触させ、そのまま順次走査読み取りを行うので、画像読み取り精度が不十分で、画像情報のノイズが大きいという欠点があり、処理時間もかかり、処理変動も大きい。

【0004】

一方、特開平6-266066号及び同6-295035号公報では、カラーフィルム中に反射層を設けて読み取り精度の改善を図る改良方法が開示されている。しかしながら、開示された方法の実施のためには、市場に流通している汎用フィルムが適用できないという欠点をもっており、また開示された測定方法では測定時の光散乱が大きく精度のよい読み取りが難しい。

【0005】

以上に述べたように、簡易でかつ迅速であって、画像情報のデジタルな取り扱いにも対応できて、彩度や広いラチチュードなど汎用のカラープリント並の画像品質を具備するカラー画像形成システムが、市場から求められていながら、十分にそれに応えていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

現像済みフィルムの画像情報を光電的に読み取る前記の先行技術は、画像情報を読み出す際に、感光材料中の中間層の吸収がバックグラウンドとなって読み取り精度を低下させたり、コロイド銀微粒子がノイズを与えて解像性を悪化させたり、画像情報の識別性を低下させたり、画像濃度の増加のために画像の読み取りが困難になったり、読み取りに時間がかかったりするなどの問題が生じており、

その一つを解決できてもすべてを解決することが困難で実用化を阻んでいた。

従って本発明の目的は、撮影済みカラーフィルムから鮮鋭度の優れた画像情報を精度良く、短時間に読み取ってデジタル画像情報に変換して利用できる画像形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者たちは、上記の課題を感光材料技術と画像読み取り方法との組み合わせによって解決する可能性を鋭意追求した結果、以下の方法によって発明の目的を達成することができた。すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0008】

1. 赤外線吸収色素を含有する中間層を少なくとも1層有する撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施し、得られた画像から反射光を利用して第一画像情報を光電的に読み取るとともに、透過光を利用して第二画像情報を光電的に読み取り、読み取った第一及び第二の画像情報を電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換するカラー画像読み取り方法。

【0009】

2. 該カラー感光材料が消色型アンチハレーション染料を含有するアンチハレーション層を有していることを特徴とする上記1に記載のカラー画像読み取り方法。

【0010】

3. 第一及び第二の画像情報から変換して得られた電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に更に画像処理を施すことを特徴とする上記1又は2に記載のカラー画像読み取り方法。

【0011】

4. 第一画像情報が、感光材料の裏面側から読み取った裏面側感光層に記録された画像情報と、感光材料の表面側から読み取った表面側感光層に記録された画像情報の2種類の画像情報からなることを特徴とする上記1～3のいずれか1項に記載のカラー画像読み取り方法。

【0012】

5. 第一画像情報の読み取り光が赤外線であることを特徴とする上記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のカラー画像読み取り方法。

【 0 0 1 3 】

6. 現像処理済みのハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像から反射光を利用する光電的な画像情報の読み取りと、透過光を利用する光電的な画像情報の読み取りを行い、両読み取り情報をデジタル画像情報に変換するカラー感光材料であって、赤外線吸収色素を透過濃度で少なくとも 0. 0 5 含有する中間層を少なくとも 1 層有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【 0 0 1 4 】

7. 支持体上に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤層、透過濃度で少なくとも 0. 5 の赤外線吸収色素を含有した少なくとも 1 層の中間層および消色型染料を含有したアンチハレーション層を有したことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【 0 0 1 5 】

上記の本発明の方法の特徴は、(1) まず撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施して、3 感光層 (R, G, B 感光層) のそれぞれに画像を形成させ、(2) ついで、画像スキャナーなどの画像情報読み取り装置によって感光材料の表面側及び裏面側の双方又は少なくとも一方の感光層の画像の画像要素を反射光で光電的に読み取って電氣的な画像情報 (第一画像情報と呼ぶ) を得るとともに、中間感光層 (通常 G 感光層) など反射光による読み取りを行わなかった感光層の画像の画像要素を透過光によって光電的に読み取って電氣的な画像情報 (第二画像情報と呼ぶ) を得て、(3) 次いで、反射光及び透過光で読み取った画像情報を演算処理して電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報を得る画像形成方法において、適用する感光材料の中間層に赤外線吸収色素を含有させることによって前記した問題点の解決を図ったことである。

【 0 0 1 6 】

カラーフィルムに現像処理を施し、その画像から画像を読み取り、そのあとの後続処理工程を行わない方法は、カラーフィルムの現像処理の簡易化と所要時間の短縮には顕著な効果がある。その一方、現像工程を終えた段階で、画像情報を

光電的に読み取ろうとすると、残存するコロイド銀微粒子、他の層の画像情報の重なり、現像銀による光散乱などのために精度のよい読み取りが困難となって、解像力、色濁り、色再現性など画質要因の低下を招く。中間層に赤外線色素を含有するカラーフィルムを用いる本発明の方法は、中間層よりも読み取り側の画像層を残し、その裏側のノイズを消し去る働きをするので、読み取り画像の品質が向上して、画像アクセスの簡易、迅速化と画像品質の確保とを両立させるという本発明の課題が解決される。

【0017】

さらに、このカラーフィルムが、中間層に赤外線色素を含有するほかに、アンチハレーション層に黒色銀微粒子の代わりに現像過程で消色する消色型染料を含有していると、透過光による第2画像情報の読み取りを高透過濃度のアンチハレーション層の悪影響が介在しない状態で行えるのので、第2画像情報の読み取り感度及び精度をも向上させることが可能となり、発明の目的を一層発揮させることができる。しかも後述する現像機内のカラーフィルムの検出やカメラ内のフィルム駒送り調整などアンチハレーション層の赤外線吸収能に依存していた機能は、赤外線吸収色素を含有する中間層が果たすので支障が回避される。

【0018】

上記の本発明の画像形成方法は、簡易でかつ迅速に画像を得ることが可能ばかりでなく、得られたデジタル画像情報にさらに画像処理を加えて、デジタル画像情報を高品質化する画像形成方法でもある。画像処理の付加により、銀塩カラープリント、インクジェット、カラー熱転写などの各種のカラープリントへ出力したり、光、磁気、半導体素子などの各種の画像記録メディアに保管したり、それら相互間の画像利用を行うなどの展開を一層有効に行うことが可能となる。

【0019】

各画像層間の画像情報の交錯を防止してそれぞれの画像層を画像情報を精度よく取り出すための第一及び第二画像情報読み取り装置と読み取られる画像層の組み合わせ方、中間層の赤外線吸収色素の吸収波長と読み取り光の併せ方、さらには消色型染料を含有するアンチハレーション層の好ましい態様の詳細はのちに述べる。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態について詳細に説明するが、その前に本発明で用いている用語について若干の説明を加えておく。

本発明のカラー画像形成方法の効果を示す尺度として、市場に流通するがカラープリントの画像品質との比較が必要であるので、「標準現像」という概念を用いることとし、カラー写真市場において通常用いられている現像を「標準現像」と呼ぶこととする。すなわち、カラー写真市場では、各現像所が各社の製品（カラー感光材料）を受け入れることができるように実質的に世界共通な現像処理方法で現像処理する〔例えば、カラーネガフィルム処方がCN16系（富士写真フイルム（株）の指定処方）、C41系（米国イーストマンコダック社の指定処方）、CNK4系（コニカ（株）の指定処方）はほぼ共通〕。これが標準現像の内容である。

【0021】

一般に「現像処理」には、撮影済みの感光材料を、現像し、像を固定し、安定な画像を得る一連の工程を指す広義の「現像処理」と、その中の現像工程を指す狭義の「現像処理」があるが、本発明では「現像処理」は、原則として後者すなわち狭義の「現像処理」を指す。広義の「現像処理」には、「カラーフィルムの現像処理」と記述することとするが、前後関係から明らかな場合には広義の「現像処理」も「現像処理」と呼ぶこともある。

さらに、以下の説明においては「現像処理」と「画像処理」という、内容の異なる2つの「処理」を、「処理」と呼ぶが、混乱を招くおそれのある場所では、それぞれ「現像処理」、「画像処理」と区別して表現する。

【0022】

さて、以上を前置きとしてつぎの順序で本発明の具体的な説明に入る。

1. 本発明の画像形成方法の工程の流れ及び好ましい態様
2. 赤外線吸収色素を含有する中間層
3. 消色型染料を含有するアンチハレーション層
4. 現像処理

5. 画像の読み取り

6. 本発明に用いるカラー感光材料及び関連する補足説明

【 0 0 2 3 】

1. 本発明の画像形成方法の工程の流れ及び好ましい態様

まず、本発明の方法の流れの概要を図によって説明する。図1は、本発明の方法の工程の流れを模式的に示したブロック図である。

図1において、画像形成装置は、現像処理を行う現像部111と、反射光を用いる第一画像情報読み取り部112、と透過光を用いる第二画像情報読み取り部114、と読み取った画像情報を処理する画像処理部120からなる。第一画像情報読み取り部112は、図では一つしか示していないが、フィルムの表面側と裏面側のそれぞれに一つずつ設ける場合もある。カラーフィルムFは、画像形成装置に装填されて現像処理部111で現像処理が行われ、表面側、裏面側及びそれに挟まれた中間の3感光層にそれぞれ画像が形成される。図1では現像液Dがフィルム上に塗布方式で供給される（斜線で示す）ホッパー塗布現像を模しているが、後述するように種々の現像方式を用いることができる。ついで、フィルムFは第一画像情報読み取り部112において画像を構成する画像要素を反射光方式の画像スキャナー（図示しない）が光電的に読み取って第一画像情報が得られる。第一画像情報は、フィルムの表面側の画像層と裏面側の画像層の両方である場合といずれか一方の情報である場合がある。後者の場合は、第1画像情報として読み取られない画像層はつぎの透過光によって読み取られる。第一画像情報の読み取り後のカラーフィルムFは、第二画像情報読み取り部114において透過光方式の画像スキャナー（図示しない）によって第一読み取りが行われなかった感光層の画像について画像が光電的に読み取られて第二画像情報が得られる。図1では、反射光による第一画像情報読み取り部112が透過光による第二画像情報読み取り部114よりも先に行われる配置となっているが、この順序は変更可能である。得られた第一及び第二の画像情報は、時系列的な電気信号の形で、画像処理部120に電送され、画像処理が行えるようにデジタル信号に変換されたのち、電気的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換される。なお、画像情報読み取りに関して第一及び第二という呼び方は、反射光及び透過光を用いるそれぞ

れの画像情報読み取りの便宜的な呼び方であって、一と二には格別の意味はなく、どちらの画像読み取りを先に行ってもよい。

【 0 0 2 4 】

本発明では、表面側及び裏面側画像層には反射光による読み取りを適用することができる。中間層の赤外線吸収作用が反射光による画像読み取りの際のバックグラウンドノイズを除去するので、感光材料の表面側の画像層と裏面側の画像層をそれぞれ反射光による読み取りの画像識別性が向上し、それが両画像層に挟まれた中間層の画像の透過光による読み取る画像情報の分離抽出にも好都合となり、高精度の画像情報を得ることができる。反射光の読み取り精度が高い条件で第一画像情報を読み取る本処理を施す効果は、露出固定カメラで撮影するとき起こりがちな露出過度の画像の画質の救済にとくに効果大きい。

【 0 0 2 5 】

また、本発明では、反射光による第一画像情報の読み取りに赤外線を用いることができる。中間層の赤外線色素が中間層より内側のノイズを消してしまうので表側の画像層の情報の選択抽出効果を効果的に発揮できで好ましい。

本発明は、赤外線色素を含有する中間層を青感性感光層の下側と赤感性感光層の上側の両感光層に設けて、感光材料の表面側の青感光層と裏面側の赤感光層を各々ノイズのない状態で読み取れるようにして読み取り精度を高めることもできる。

【 0 0 2 6 】

本発明では、第一画像情報の読み取り用の赤外線の分光スペクトル領域と、中間層中の赤外線吸収色素の吸収波長領域を重ね合わせて、画像読み取りの際のバックグラウンドノイズの除去効果が高い分光条件で読み取りを行わせてもよい。

【 0 0 2 7 】

中間層に赤外線色素を含有するカラーフィルムが、さらに消色型染料をアンチハレーション層に含有していると、反射光による第1画像情報の読み取り感度及び精度の向上に加えて、透過光による第2画像情報の読み取り感度及び精度をも向上させることが可能となり、発明の目的を一層発揮させることができる。アンチハレーション層は、通常黒色（中性色）でかつ高い光吸収能をもつ黒色コロイ

ド銀微粒子を含有してハレーション光を除去する作用を持つほか、現像機内のフィルム検出や撮影時のカメラ内のフィルムの駒送り調整用の赤外線センサーに感応する機能を有している。しかし、現像過程の後の脱銀過程でこのコロイド銀を除去する必要がある。アンチハレーション層に黒色コロイド銀微粒子を含有するカラーフィルムに本発明を適用すると、第2画像情報は、アンチハレーション層の高い透過濃度が重畳した形で読み取られるので、その読み取り感度と読み取り精度が制約される。

【0028】

アンチハレーション層のコロイド銀微粒子を現像過程で光吸収能を失う性質をもつ消色型染料に置き換えたカラーフィルムも近年知られているが、消色型染料を含有するアンチハレーション層は、本来は脱銀処理の負荷軽減と脱銀時間の短縮を目的としており、このアンチハレーション層を有するカラーフィルムに上記の本発明の画像読み取りを適用すると、透過光による第2画像情報読み取りの感度及び精度を高めることはできても、その反面現像機における感光材料検出能やカメラ内におけるフィルム片の駒送り調製機能が低下してしまうという問題をもつことになる。

【0029】

しかしながら、中間層に赤外線色素を含有し、さらにアンチハレーション層に消色型染料を含有するカラーフィルムを本発明の画像形成方法に適用すると、透過光によって画像を読み取る第2画像情報の読み取りの際に、画像情報がアンチハレーション層の透過濃度に重畳されることもなく、反射光による第一画像情報の読み取りには、上記したように赤外線色素を含有する中間層が読み取り画像の品質を向上させるので、第1画像情報及び第2画像情報のいずれの読み取りも精度高く行うことができ、読み取り画像から変換されるデジタル画像情報も高品質のものとなる。しかも、現像機における感光材料検出能やカメラ内におけるフィルム片の駒送り調製機能の低下という前記の問題を伴うこともない。

【0030】

本発明では、黒白現像を用いてもよい。本発明の効果が画像が銀で構成されている黒白画像のときは、表面層の反射性の銀画像と光吸収によるバックグラウン

ドノイズの除去により、画像の識別性が向上するので、精度を上げることができる。黑白現像を用いると、現像時間の短縮、現像液汚れの防止、現像液管理の簡易化などの利点を得られるので、画像品質の向上と、画像形成操作の簡易、迅速性の両立を期すことが可能となる。

さらに、第二画像情報の読み取り光にも赤外線を用いる態様として、第二画像情報の読み取り光に中間層の赤外線色素の光吸収領域よりも長波長領域の光を用いると、赤外線色素の吸収を排除できて読み取り精度を向上させ、読み取り速度も速くすることができる。その効果を発揮させるには、読み取り光と中間層の赤外線色素の吸収極大が20～400nm離れていることがよい。赤外線吸収色素を2種類以上使用する場合はそれぞれの色素について上記の関係が成り立つことが望ましい。両極大波長が20nmよりも近いと吸収域の重なりのため、また400nmよりも離れていると、読み取り装置の感度低下のために、いずれも読み取り感度が低下して、精度が悪くなる。

【0031】

カラー感光材料が上記の効果を発揮できるためには、中間層に添加する赤外線色素は、光吸収領域の吸光度が0.05以上、好ましくは0.2以上であり、4.0以下、好ましくは2.0以下であることが好ましく、また解像性の確保など見地からは中間層の厚みは薄いほど優れているので、両要件を満たす中間層の要件は、分子吸光係数が少なくとも $1 \times 10^3 \text{ cm}^2 / \text{mole}$ である赤外線吸収色素を少なくとも $0.05 \text{ mmole} / \text{m}^2$ 含有する中間層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、好ましい赤外線吸収色素は、分子吸光係数が $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^7 \text{ cm}^2 / \text{mole}$ であり、中間層中の塗布量は、 $0.2 \sim 5.0 \text{ mmole} / \text{m}^2$ である。分子吸光係数が高い色素ほど同じ濃度を与えるのに必要な色素塗布量を少なくすることができる。

赤外線吸収色素による吸光度が上記の範囲を超えると感度の低下が起こり、この範囲よりも少ないと発明の効果が得られない。

【0032】

上記の工程によって読み取られて変換された電気的なデジタル画像情報は、ついで任意のカラー画像の形成手段に適用してカラー画像を得ることができる。

カラー画像形成手段としては、カラー印画紙を用いるカラープリント、インクジェット、感熱色素転写、ディスクやテープ形態の磁気記録媒体及び光記録媒体への画像記録など時系列化された電氣的画像信号を画像に変換できる公知の手段であれば、いずれも用いることができ、またこれらのデジタル画像情報とプリント画像間の変換自在であることも本発明の優れた特徴である。

本発明の画像形成方法では、カラーフィルムの現像処理としては、現像処理を施すのみでよいので、従来汎用の処理であれば現像処理に続いて行われる脱銀や安定浴などの後続処理を行う必要がなく、したがってカラーフィルムの処理工程は極めて簡易でかつ迅速であり、本発明の目的を満たすものである。

【 0 0 3 3 】

また、本発明では、デジタル画像情報の形で画像が得られるので、現像後のカラーフィルムを保存する必要はないが、保存する必要がある場合には、現像処理済みのカラーフィルムの画像読み取りが終了した後に、漂白と定着処理あるいは漂白定着処理などの脱銀処理と安定浴処理を施して標準現像処理して得たカラーフィルムと同様の長期保存可能な現像済みフィルムを得ることもできる。

反射光を利用する第一画像情報の読み取りと透過光を利用する第2画像情報の読み取りには、いろいろの組み合わせ形態があり、目的に応じて好ましい形態を選択できる。

【 0 0 3 4 】

2. 赤外線吸収色素を含有する中間層

次に本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料の中間層に含有されて本発明の目的に対して顕著な効果をもたらしている赤外線吸収色素（以後赤外線色素と呼ぶこともある）について説明する。

この赤外線吸収色素が、ハロゲン化銀写真感光材料の処理液により実質的に除去されない固体微粒子の状態でハロゲン化銀乳剤層または親水性コロイド層中に分散していることを特徴とする。赤外線吸収色素は、700乃至1200nmの赤外領域に、吸収極大波長を有する。吸収極大波長は、800乃至1100nmであることが好ましい。なお、吸収極大波長の値は、色素の溶液状態における測定値ではなく、色素を含むハロゲン化銀写真感光材料について分光光度計を用い

て測定した値を意味する。

【0035】

ハロゲン化銀写真感光材料の赤外線吸収色素は、写真感光材料の処理液により実質的に除去されない固体微粒子の状態にある。本発明のハロゲン化銀写真感光材料において、「実質的に除去されない」とは、写真感光材料を35℃でpH10.0のBR (Briton-Robinson) 緩衝液に45秒間浸漬した後、上記吸収極大波長における吸収値の残存率が80%以上であることを意味する。また、本発明の画像形成方法において、「実質的に除去されない」とは、画像形成処理後の上記吸収極大波長における吸収値の残存率が80%以上であることを意味する。上記残存率は、90%以上であることが好ましく、95%以上であることがさらに好ましく、97%以上であることが最も好ましい。残存率を上げるためには、後述する赤外線吸収色素として処理液、特に現像液に実質的に不溶性の化合物を選択して用いればよい。赤外線吸収色素が不溶性か否かは、上記BR緩衝液を用いて簡単に試験してもよい。本発明において、赤外線吸収色素としては、以上の定義を有する色素または顔料が利用可能である。一般に色素に分類される色素の方が好ましく用いられる。なお、処理液に溶出しやすい水溶性の赤外線吸収色素であっても、処理液に溶出しないため処理（例えば、レーキ化処理）を行なえば、本発明に利用することができる。

【0036】

固体微粒子の平均粒子径は、0.005乃至10 μ mであることが好ましく、0.01乃至5 μ mであることがより好ましく、0.01乃至2.0 μ mであることがさらに好ましく、0.02乃至0.7 μ mであることが最も好ましい。固体微粒子中には、色素が80重量%以上含まれていることが好ましく、90重量%以上含まれていることがさらに好ましく、100重量%含まれていることが最も好ましい。色素の固体微粒子は、0.001乃至1g/m²の範囲の塗布量で用いることが好ましく、0.005乃至0.5g/m²の範囲の塗布量で用いることがさらに好ましい。

【0037】

本発明に用いることのできる赤外線吸収色素は、カラー感光材料の中間層に使

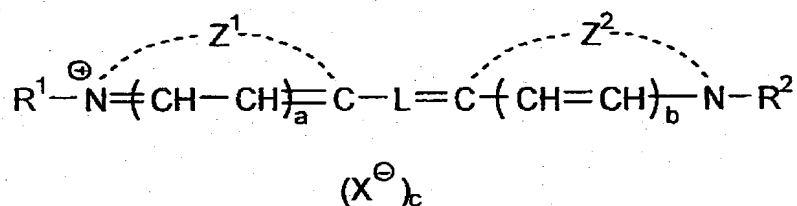
用した場合に、上記の赤外線波長領域に吸収を有する色素であり、処理中に除去される割合が上記の上記基準を満たし、かつ感光材料中に上記の方法で固体分散添加が可能であり、感光材料の写真品質特性に悪影響を及ぼさない色素であれば、いかなる染料でも使用できる。たとえば、シアニン染料、とくにヘプタメチンシアニン染料、インドトリカルボシアニン染料など、ジヒドロペリミジンスクアリリウム染料などを用いることができる。これらの具体的な化合物としては、特開平9-5913号、同9-96891号、同10-204310号、同10-231435号、同8-95197号公報に記載された色素を挙げることができる。なかでも本発明への適用が好都合な代表的な色素としては、特開平9-96891号に記載の色素を挙げることができる。

【0038】

本発明に好ましく用いられる赤外線吸収色素は、下記式(I)で表わされるシアニン染料である。

【0039】

【化1】



式(I)

【0040】

式(I)において、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ縮環してもよい5員または6員の含窒素複素環を形成する非金属原子群である。含窒素複素環およびその縮環の例には、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、キノリン環、ピリジン環、ピロロピリジン環、フロピロール環、インドリジン環、イミダゾキノキサリン環およびキノキサリン環が

含まれる。含窒素複素環は、6員環よりも5員環の方が好ましい。5員の含窒素複素環にベンゼン環またはナフタレン環が縮合しているものがさらに好ましい。インドレニン環およびベンゾインドレニン環が最も好ましい。

【0041】

含窒素複素環およびそれに縮合している環は、置換基を有してもよい。置換基の例には、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルキル基（例、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル）、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ）、炭素原子数が20以下、好ましくは12以下のアリアルオキシ基（例、フェノキシ、p-クロロフェノキシ）、ハロゲン原子（Cl、Br、F）、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルコシカルボニル基（例、エトシカルボニル）、シアノ、ニトロおよびカルボキシルが含まれる。カルボキシルはカチオンと塩を形成してもよい。また、カルボキシルが、N' と分子内塩を形成してもよい。好ましい置換基は、塩素原子（Cl）、メトキシ、メチルおよびカルボキシルである。なお、含窒素複素環がカルボキシルにより置換されると、固体微粒子状に分散する場合、最大吸収波長の長波長側への移行が顕著である。ただし、カルボキシル置換化合物は親水性であり、処理液に溶出しやすくなる。カルボキシル置換化合物が処理液により除去されることを防止するためには、後述するレーキ化処理が有効である。また、式（I）の R^1 、 R^2 またはLに、炭素原子数が3以上のアルキル基またはフェニル基を導入することも、処理液への溶出防止に有効である。一方、カルボキシルのない化合物は、最大吸収波長の長波長側への移行を促進するため、固体微粒子の調製における分散時間を長くすることが好ましい。また、カルボキシルのない化合物としては、後述する式（Ic）で表わされる化合物が好ましい。

【0042】

式（I）において、 R^1 および R^2 は、それぞれアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基である。アルキル基が好ましく、無置換のアルキル基がさらに好ましい。アルキル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましく、1乃至6であることがさらに好ましい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロ

ピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、およびヘキシルが含まれる。アルキル基は置換基を有してもよい。置換基の例には、ハロゲン原子 (C l、B r、F)、炭素原子数が 1 0 以下、好ましくは 6 以下のアルコキシカルボニル基 (例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル) およびヒドロキシルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2 乃至 1 0 であることが好ましく、2 乃至 6 であることがさらに好ましい。アルケニル基の例には、2-ペンテニル、ビニル、アリル、2-ブテニルおよび 1-プロペニルが含まれる。アルケニル基は置換基を有してもよい。置換基の例には、ハロゲン原子 (C l、B r、F)、炭素原子数が 1 0 以下、好ましくは 6 以下のアルコキシカルボニル基 (例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル) およびヒドロキシが含まれる。アラルキル基の炭素原子数は、7 乃至 1 2 であることが好ましい。アラルキル基の例にはベンジルおよびフェネチルが含まれる。アラルキル基は置換基を有してもよい。置換基の例には、ハロゲン原子 (C l、B r、F)、炭素原子数が 1 0 以下、好ましくは 6 以下のアルキル基 (例、メチル) および炭素原子数が 1 0 以下、好ましくは 6 以下のアルコキシ基 (例、メトキシ) が含まれる。

【 0 0 4 3 】

式 (I) において、L は 5、7 または 9 個のメチン基が二重結合が共役するように縮合している連結基である。メチン基の数は、7 個 (ヘプタメチン化合物) または 9 個 (ノナメチン化合物) であることが好ましく、7 個であることがさらに好ましい。メチン基は置換基を有してもよい。ただし、置換基を有するメチン基は、中央の (メソ位の) メチン基であることが好ましい。メチン基の置換基は、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基である。

【 0 0 4 4 】

上記アルキル基の炭素原子数は、1 乃至 1 0 であることが好ましく、1 乃至 6 であることがさらに好ましい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチルおよびヘキシルが含まれる。アルキル基は置換基を有してもよい。置換基の例には、ハロゲン原子 (C l、B r、F)、炭素原子数が 1 0 以下、好ましくは 6 以下のアルコキシカルボニル基 (例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル) およびヒドロキシルが含まれる。

【0045】

上記ハロゲン原子の炭素原子数は、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が含まれる。上記アリール基の例には、6乃至12であることが好ましい。アリール基の例には、フェニルおよびナフチルが含まれる。

アリール基は置換基を有してもよい。置換基の例には、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルキル基（例、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル）、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ）が含まれる。

【0046】

メソ位のメチン基又はメソ位と隣り合うメチン基は、アルキレン基を介して互いに結合して5員または6員環を形成してもよい。また、メソ位が水素原子である場合は、メソ位の両隣のメチン基同士が、アルキレン基を介して互いに結合して5～7員環を形成してもよい。これらメソ位又はそれと隣り合うメチン基が形成する環の例としては、シクロペンテン環、シクロヘキセン環およびシクロヘブテン環を挙げることができる。これらの環は、置換基を有していてもよく、その置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基など炭素数1～4のアルキル基及びフェニル基である。

【0047】

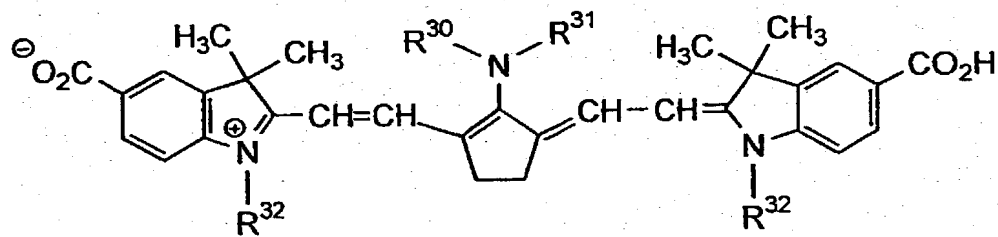
式(I)において、*a*、*b*および*c*は、それぞれ0または1である。*a*および*b*は、0である方が好ましい。*c*は一般に1である。ただし、カルボキシルのようなアニオン性置換基が*N'*と分子内塩を形成する場合は、*c*は0になる。式(I)において、*X*はアニオンである。アニオンの例としては、ハライドイオン(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、*p*-トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオン、 PF_5^- 、 BF_4^- および ClO_4^- を挙げることができる。

【0048】

以下、本発明に赤外線吸収色素として好ましく用いられるシアニン染料の例を示す。

【0049】

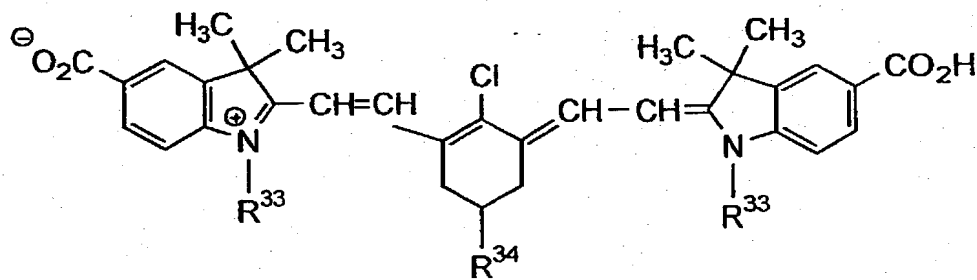
【化 2】



化合物	R ³⁰	R ³¹	R ³²
(1)	フェニル	フェニル	CH ₃
(2)	フェニル	CH ₃	CH ₃

【 0 0 5 0 】

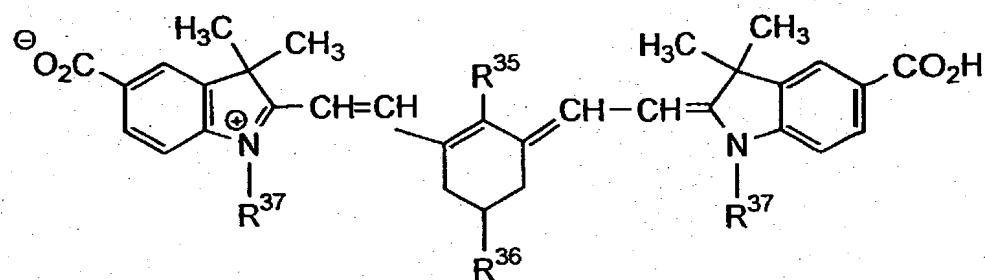
【化 3】



化合物	R ³³	R ³⁴
(3)	(n)C ₄ H ₉	CH ₃
(4)	(n)C ₄ H ₉	フェニル

【 0 0 5 1 】

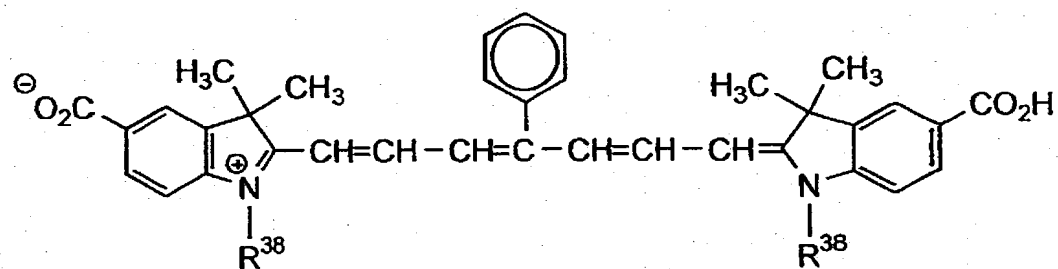
【化 4】



化合物	R^{35}	R^{36}	R^{37}
(5)		CH_3	CH_3
(6)		フェニル	CH_3

【 0 0 5 2】

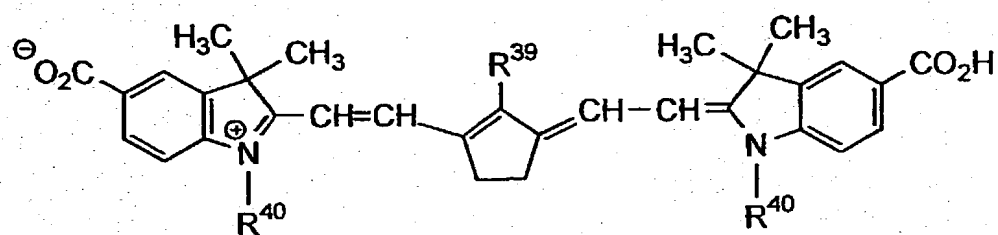
【化 5】



化合物	R^{38}
(7)	CH_3

【 0 0 5 3】

【化 6】

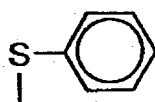


化合物

R^{39}

R^{40}

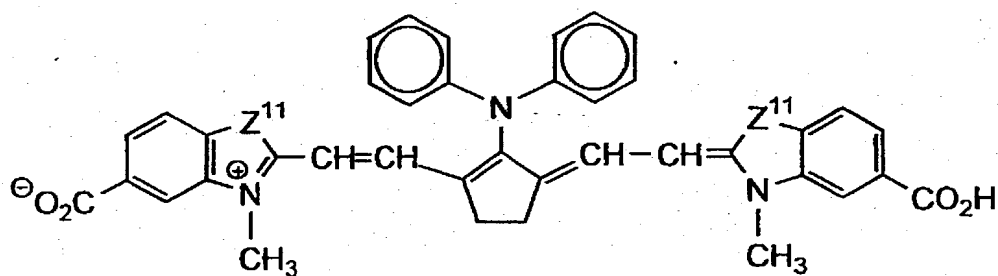
(8)



$(n)\text{C}_4\text{H}_9$

【 0 0 5 4 】

【化 7】



化合物

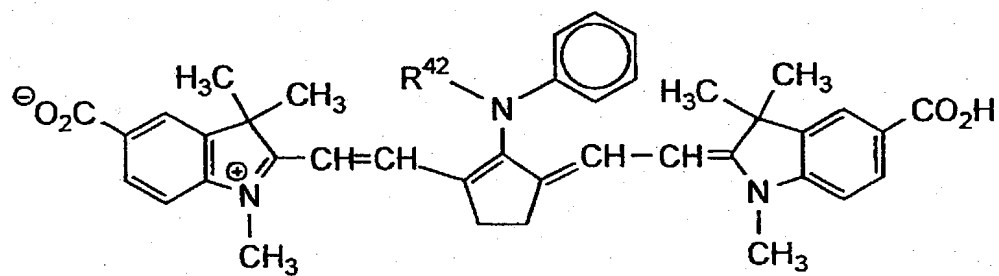
Z^{11}

(9)

O

【 0 0 5 5 】

【化 8】



化合物

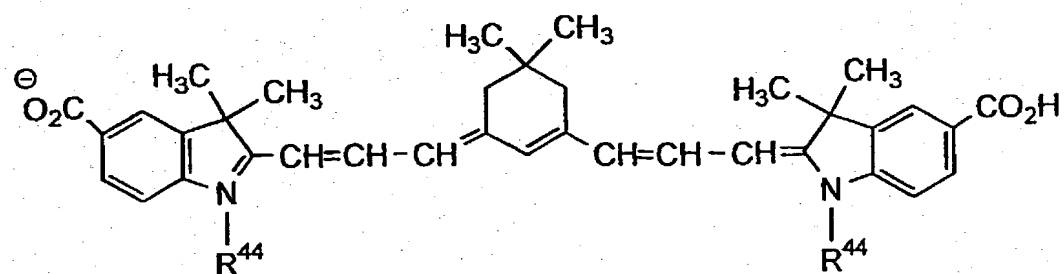
R^{42}

(10)

$\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_2-$

【0056】

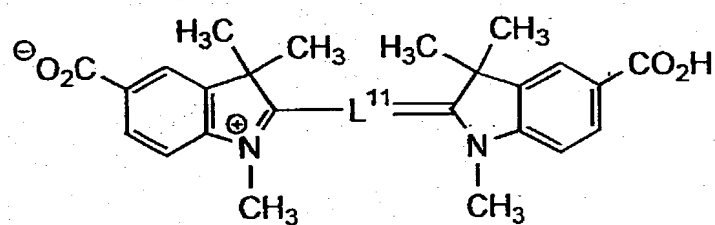
【化9】



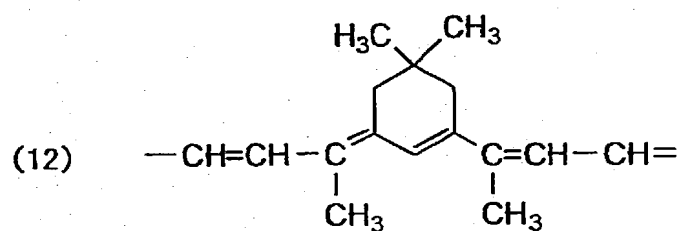
化合物 R^{44}
(11) CH_3

【0057】

【化10】

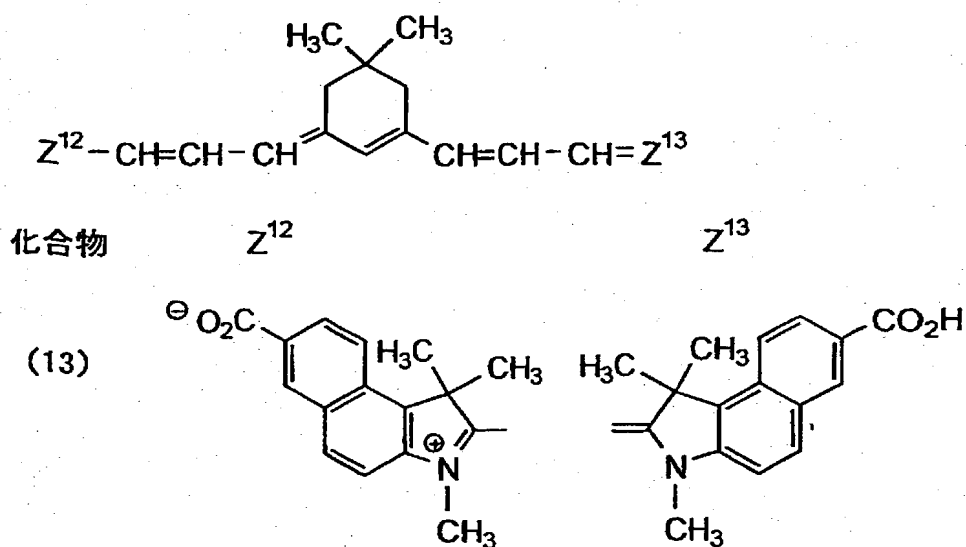


化合物 L^{11}



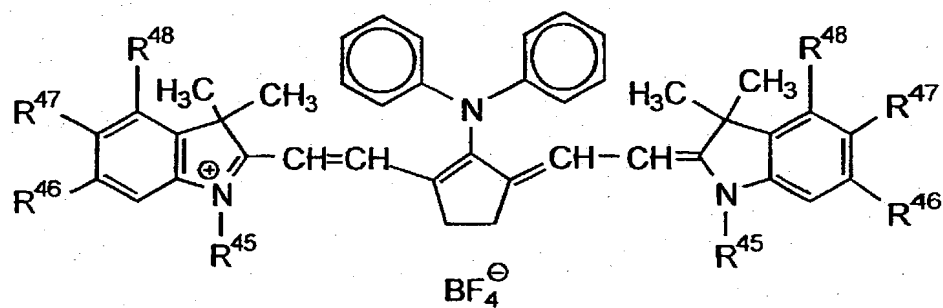
【0058】

【化 1 1】



【0059】

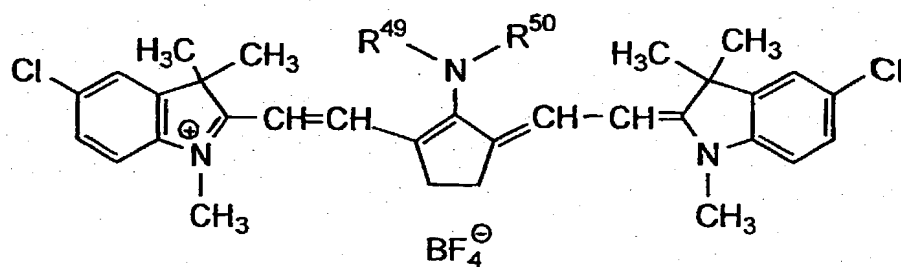
【化 1 2】



化合物	R^{45}	R^{46}	R^{47}	R^{48}
(14)	CH_3	H	H	H

【0060】

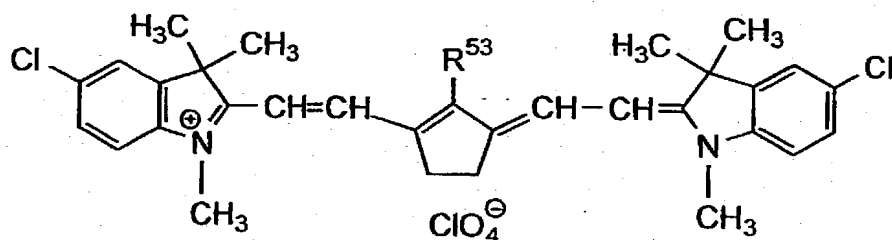
【化 1 3】



化合物	R^{49}	R^{50}
(15)	CH ₃	フェニル

【0061】

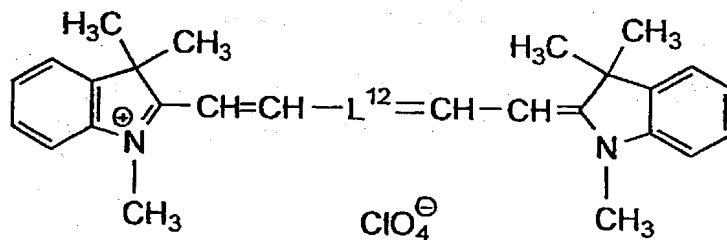
【化 1 4】



化合物	R^{53}
(16)	Cl

【0062】

【化 1 5】

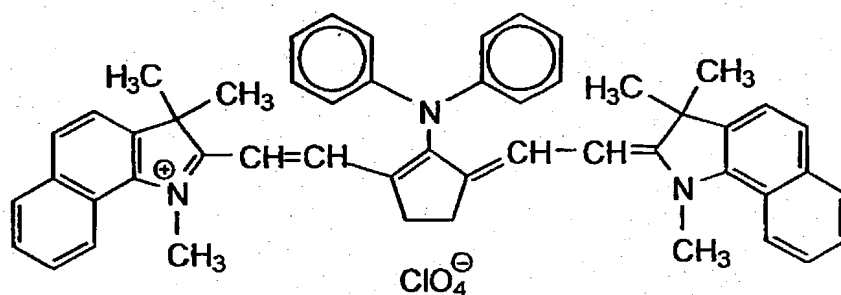


化合物	L^{12}
(17)	$-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}-$

【0063】

【化 16】

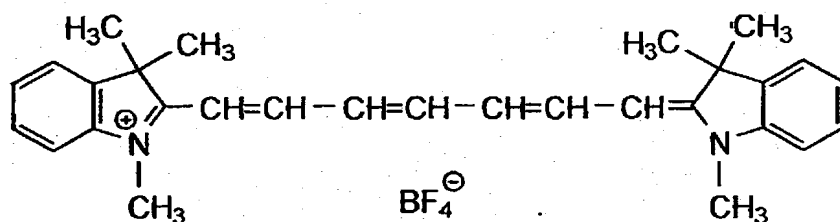
(18)



【0064】

【化 17】

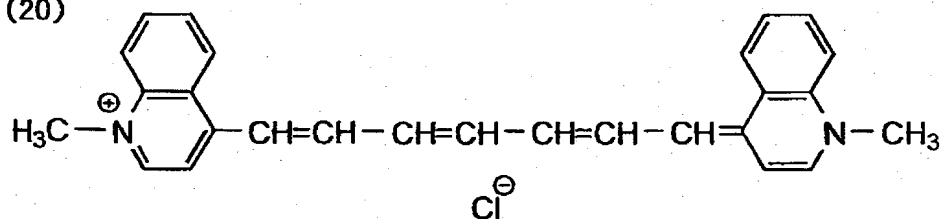
(19)



【0065】

【化 18】

(20)



【0066】

以上のシアニン染料は、下記合成例を参考に合成することができる。なお、類似の合成方法は、米国特許2095854号、同3671648号各明細書、特開昭62-123252号、特開平6-43583号各公報にも記載がある。

【合成例1】

化合物(1)の合成

1, 2, 3, 3-テトラメチル-5-カルボキシインドレニウム・p-トルエンスルフォネート9.8g、1-[2, 5-ビス(アニリノメチレン)シクロペ

ンチリデン]ージフェニルアニリニウム・テトラフルオロボレート 6 g、エチルアルコール 100 ミリリットル、無水酢酸 5 ミリリットルおよびトリエチルアミン 10 ミリリットルを、外温 100℃ で 1 時間攪拌し、析出した結晶を濾別した。メチルアルコール 100 ミリリットルで再結晶を行ない、化合物 (1) 7.3 g を得た。

融点： 270℃ 以上

λ_{\max} : 809.1 nm

ϵ : 1.57×10^5 (ジメチルスルホキシド)

【0067】

〔合成例 2〕

化合物 (43) の合成

1, 2, 3, 3-テトラメチル-5-カルボキシインドレニウム・p-トルエンスルフォネート 2 g およびメチルアルコール 10 ミリリットルの混合物に、トリエチルアミン 1.8 ミリリットル、N-フェニル [7-フェニルアミノ-3, 5-(β , β -ジメチルトリメチレン)ヘプタトリエン-2, 4, 6-イリデン-1] アンモニウムクロライド 0.95 g を加え、さらに無水酢酸 2 ミリリットルを添加した。室温で 3 時間攪拌した後、水 2 ミリリットルを添加し、析出した結晶を濾別し、化合物 (43) 1.1 g を得た。

融点： 270℃ 以上

λ_{\max} : 855.0 nm

ϵ : 1.69×10^5 (メタノール)

【0068】

〔合成例 3〕

化合物 (63) の合成

1, 2, 3, 3-テトラメチル-5-クロロインドレニウム・p-トルエンスルフォネート 11.4 g、N-(2, 5-ジアニルノメチレンシクロペンチリデン)ージフェニルアニニウム・テトラフルオロボレート 7.2 g、エチルアルコール 100 ミリリットル、無水酢酸 6 ミリリットルおよびトリエチルアミン 12 ミリリットルを、外温 100℃ で 1 時間攪拌し、析出した結晶を濾別した。メチ

ルアルコール100ミリリットルで再結晶を行ない、化合物(63) 7.3gを得た。

融点： 250℃以上

λ_{\max} : 800.8 nm

ϵ : 2.14×10^5 (クロロホルム)

【0069】

以上のシアニン染料をレーキ化し、レーキシアニン染料として用いてもよい。
好ましいレーキシアニン染料を下記式(II)で表わす。

【0070】



【0071】

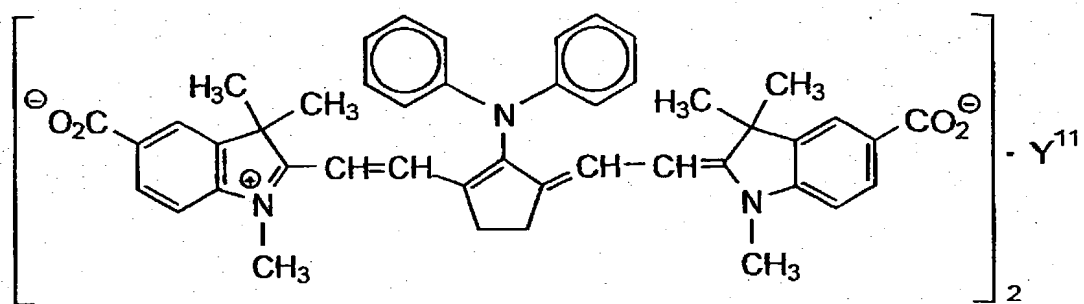
式(II)において、Dは、一般式(I)で示したシアニン染料の骨格である。

【0072】

式(II)において、AはDに置換基として結合しているアニオン性解離基である。アニオン性解離基の例としては、カルボキシル、スルホ、フェノール性ヒドロキシル、スルホンアミド基、スルファモイル、ホスホノを挙げることができる。カルボキシル、スルホおよびスルホンアミド基が好ましい。カルボキシルが特に好ましい。式(II)において、Yはシアニン染料をレーキ化するカチオンである。無機のカチオンの例には、アルカリ土類金属イオン(例、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+})、遷移金属イオン(例、 Ag^+ 、 Zn^{2+})やその他の金属イオン(例、 Al^{3+})が含まれる。有機のカチオンの例には、アンモニウムイオン、アミジニウムイオンおよびグアジニウムイオンが含まれる。二価または三価のカチオンが好ましい。式(II)において、mは2から5の整数である。mは2、3または4であることが好ましい。式(II)において、nは電荷バランスに必要な1から5の整数である。nは一般に1、2または3である。レーキシアニン染料は、複塩の状態であってもよい。好ましいレーキシアニン染料の例を以下に示す。

【0073】

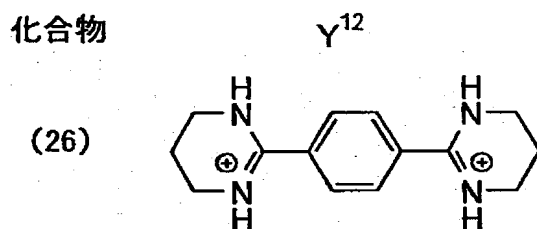
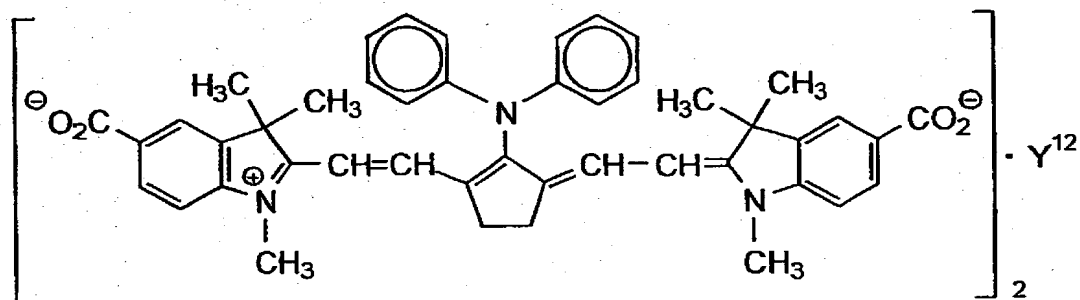
【化 1 9】



化合物	Y^{11}	化合物	Y^{11}	化合物	Y^{11}
(21)	$Ca^{2\oplus}$	(22)	$Ba^{2\oplus}$	(23)	$Mg^{2\oplus}$
(24)	$Sr^{2\oplus}$	(25)	$Zn^{2\oplus}$		

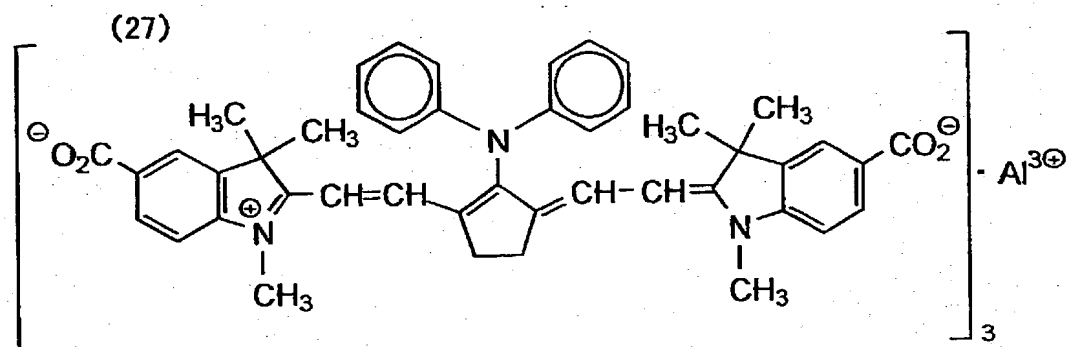
【 0 0 7 4】

【化 2 0】



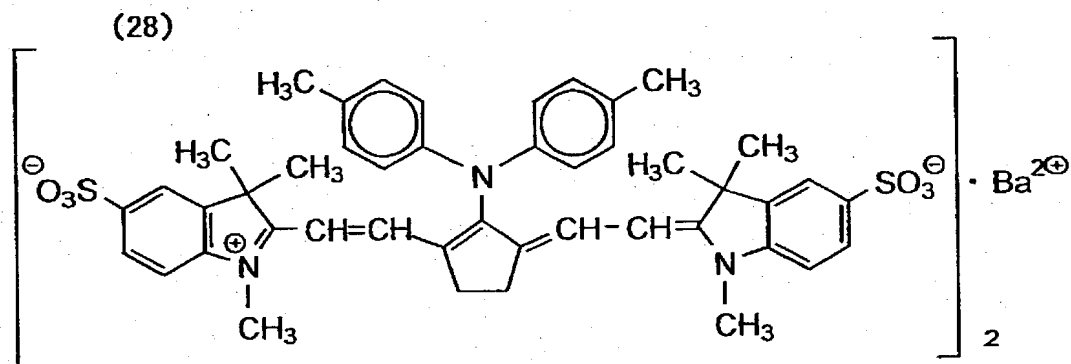
【 0 0 7 5】

【化 2 1】



【0076】

【化 2 2】



【0077】

本発明では、赤外線吸収色素を固体微粒子の状態を用いる。固体微粒子の状態とするためには、公知の分散機を用いることができる。分散機の例には、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミルおよびローラーミルが含まれる。分散機については、特開昭52-92716号公報および国際特許公開88/074794号明細書に記載がある。縦型または横型の媒体分散機が好ましい。分散は、適当な媒体（例、水、アルコール）の存在下で実施してもよい。分散用界面活性剤を用いることが好ましい。分散用界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤（特開昭52-92716号公報および国際特許公開88/074794号明細書記載）が好ましく用いられる。必要に応じて、アニオン性ポリマー、ノニオン性界面活性剤あるいはカチオン性界面活性剤あるいはカチオン性界面活性剤を用いてもよい。

なお、上記の赤外線色素の分散方法及び分散に用いる界面活性剤などの材料のより詳細は、次項（3. 項）の消色型染料の分散方法及び材料と実質的に同じであり、次項で説明する。

【0078】

赤外線吸収色素を適当な溶媒中に溶解した後、その貧溶媒を添加して、微粒子状の粉末を得てもよい。この場合も上記の分散用界面活性剤を用いてもよい。あるいはpHを調整することにより溶解し、次にpHを変化させて色素の微結晶を得てもよい。レーキ染料を用いる場合は、適当なpH値で前記式（II）の（D） $-A_n$ に相当するような染料を溶解し、次に前記式（II）のYに相当するようなカチオンの水溶性塩を加えて、レーキ染料の微結晶を析出させてもよい。

なお、上記の赤外線吸収色素の分散方法及び分散に用いる界面活性剤などの材料のより詳細は、次頁（3. 項）に記述する消色型染料の分散方法及び分散用の材料と実質的に同じであるので、ここに重複して記述することは避ける。

【0079】

赤外線吸収色素は、ハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層または非感光性親水性コロイド層に添加する。非感光性親水性コロイド層には、バック層、保護層および（支持体の）下塗り層が含まれる。バック層または保護層に添加することが好ましく、保護層に添加することがさらに好ましい。赤外線吸収色素を、他の色素と併用してもよい。他の色素については、特開平2-103536号公報の17頁に記載がある。ハロゲン化銀乳剤層や親水性コロイド層に用いられる親水性コロイドとしては、ゼラチンが最も好ましい。石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酸素処理ゼラチン、ゼラチン誘導体や変性ゼラチンが用いられる。石灰処理ゼラチンおよび酸処理ゼラチンが好ましい。その他の利用可能な親水性コロイドについては、特開平6-67338号公報の18頁に記載がある。

【0080】

本発明においては、上述の一般式（I）及び（II）で表される色素の微（結晶）粒子分散物を使用することにより、従来知られている解離したアニオン性染料と反対の荷電を持つ親水性ポリマーを媒染剤として同一層に共存させ、染料分子を固定するいわゆる媒染法や油溶性染料を高沸点有機溶媒を用いて水またはゼラ

チン溶液に微粒子分散した分散物やラテックス分散した分散物を使用する方法で、染料の固定化が不十分なために生じる染料の他層への拡散によるたとえば写真性に与える減感などの悪影響や脱色性が不十分なために現像処理後に残色として不要吸収が残り面質を低下させる問題が改善される。

【0081】

3. 消色型アンチハレーション染料を含有するアンチハレーション層

次に本発明が適用されるカラー感光材料のアンチハレーション層に好ましく用いられて本発明の目的に対して顕著な効果をもたらしている消色型アンチハレーション染料について説明する。

アンチハレーション用染料として有効な染料は、アンチハレーション層として使用した場合に、そのアンチハレーション層が400から700nmの波長範囲において最低吸光度が0.2以上であり、かつ最高吸光度と最低吸光度の比が5以下とすることができる染料である。好ましい染料は、420から470nm、530から570nm及び610から640nmの波長範囲における吸光度が0.3以上であり、さらに好ましくは0.5以上とすることができる染料である。とくに好ましい例では、420から640nmの波長域にわたってほぼ0.7から1.1の範囲の吸光度を与えられる染料である。

消色型アンチハレーション染料は、発色現像液をはじめとするカラー現像液や各種の黑白現像液中で分解して消色する染料であり、現像液による染料の消色は、現像液に含まれているアルカリ、ヒドロキシルアミン、亜硫酸イオンなどの処理液成分と染料が反応して染料が分解して消色したり、流出したり、あるいはその両方によって吸光度の一部又は全部を失うことによっておこる。

消色型アンチハレーション染料として用いることができる染料は、その染料をアンチハレーション層に用いた感光材料が、現像反応を行っている過程において、抽出定量に基づく分解率が50%以上の染料を言い、好ましい分解率は色再現性の点で70%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。染料の分解率を測定する際には、染料を溶解・抽出し検量線を作成し、HPLCによって染料の残存量を求め、分解率を下式に従って求めた。

【0082】

分解率＝

(現像処理後の染料残存量) / 現像処理前の染料抽出量)

【0083】

また、染料は、光吸収特性の要件を満たすために2種以上の染料を併用してもよい。

本発明で言う染料はその構造を問わず、有機化合物でも良く、無機化合物でも良いが、現像液中での分解反応が比較的早い点で有機化合物が好ましい。本発明の範囲内で有機染料の如き有機化合物とコロイド銀の如き無機化合物を組み合わせ用いることも可能である。

【0084】

現像液によって分解しない染料を用いて作成した感光材料を発色現像し、漂白せずに画像を読み込もうとすると、これらの染料が十分に分解していないため、染料やコロイド銀等の吸収が残り、画像情報の読み込みに支障を来すことが判っている。特に、黄色発色カプラーによって形成される画像情報の読み込みには残留した黄色の着色が大きな障害となることが判明している。

【0085】

本発明に用いる処理液には特に制限は無いが、感光材料に染み込むことが可能な量の処理液を感光材料に供給して処理すると廃液が出なくてより好ましい。処理液を感光材料に供給する方法には特に制限は無いが、吹き付け、又は塗り付け現像を施すことが好ましい。

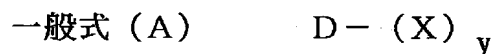
【0086】

本発明に用いる染料の構造には本発明に係る分解性を持つ限りにおいて特に制限は無く、その好ましい例としてはピラゾリジンジオン類、イソオキサゾロン類、ピラゾロピリドン類、バルビツール酸類、ピラズロン類、インダンジオン類、ピリドン類、開鎖メチレン類を挙げることができ、特に好ましい例としてはピラゾリジンジオン類、イソオキサゾロン類を挙げることができる。ピラゾリジンジオン類は特開平3-208046号、特開平3-167546号、特開平9-106041号に、イソオキサゾロン類は特開平3-208044号、特開平3-72340号、特開平4-362634号、特開平5-209133号、特開平

7-92613号、特開平8-6196号に、ピラゾロピリドン類は特開平2-282244号、特開平3-7931号、特開平3-167546号、特開平8-6196号、特開平9-106041号に、バルビツール酸類はEP274723、特開平3-223747号、特開平3-167546号、特開平8-6196号、特開平9-106041号に、ピラズロン類は米国特許第4,092,168号、特開平3-23441号、特開平3-19544号、特開平3-206441号、特開平3-206442号、特開平3-208043号、特開平4-151651号、特開平3-144438号、特開平3-167546号、特開平5-50345号、特開平5-53241号、特開平5-86056号、特開平8-6196号、特開平8-50345号、特公昭55-155351号に、インダンジオン類はEP524593、特開平5-289239号、特開平8-6190号に、ピリドン類は特開昭55-155351号、特開平4-37841号、特開平2-277044号、特開平8-6196号に、開鎖メチレン類は特開平3-182742号、EP762198に各々記載されているが、これら明細書には本発明の様に、漂白処理を行わずに処理を終える技術思想は全く開示されていないし、その様な処理を施した感光材料の画像情報を電氣的画像情報に変換する技術思想も全く開示されていない。加えて、漂白処理を行わずに処理を終わらせると、染料の分解が不十分となるので、それを改良しなければならないという技術的課題も記載されていないし、それを示唆する記載も無い。

【0087】

本発明において好ましく用いることができる消色型アンチハレーション染料は、つぎの一般式(A)で表される染料である。



式中、Dは発色団を有する化合物を表し、XはDに直接もしくは2価の連結基を介して結合した解離性プロトンまたは解離性プロトンに有する基を表し、yは1～7の整数を表す。

【0088】

以下に一般式 (A) について詳細に説明する。

Dで表される発色団を有する化合物は多くの周知の染料化合物の中から選ぶことができる。これらの化合物としては、オキソノール染料、メロシアニン染料、シアニン染料、スチリル染料、アリーリデン染料、アゾメチン染料、トリフェニルメタン染料、アゾ染料、アントラキノン染料、インドアニリン染料等を挙げることができる。

【0089】

Xで表される解離性プロトンまたは解離性プロトンを有する基は、一般式 (A) で表される化合物が本発明のハロゲン化銀写真感光材料中に添加された状態では非解離であり、一般式 (A) の化合物を実質的に水不溶性にする特性を有し、同材料が現像処理される工程では解離して一般式 (A) の化合物を実質的に水溶性にする特性を有する。これらの基の例としては、カルボキシル基、スルホンアミド基、アリールスルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基、オキソノール染料のエノール基、フェノール性水酸基等を挙げることが出来る。

【0090】

XとDとの間の二価の連結基は、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環残基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_n-$ (n は0、1、2)、 $-\text{NR}-$ (R は水素原子、アルキル基、アリール基を表す)、 $-\text{O}-$ 、およびこれらの連結基を組み合わせた二価の基であり、さらにそれらはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホンアミド基等の置換基を有していても良い。好ましい例として $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n=1, 2, 3$)、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、1, 2-フェニレン、5-カルボキシ-1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン、6-メトキシ-1, 3-フェニレン、 $-\text{CONHC}_6\text{H}_4-$ 等を挙げることが出来る。

y は好ましくは1から5の整数であり、特に好ましくは1から3の整数である。

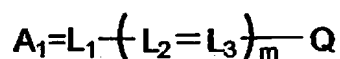
【0091】

一般式 (A) で表される化合物のうちより好ましいものは下記一般式 (AII)、(AIII)、(AIV)、(AV)、(AVI) で表される化合物である。

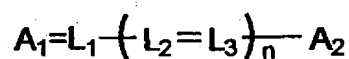
【0092】

【化23】

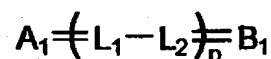
一般式 (AII)



一般式 (AIII)



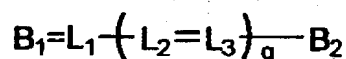
一般式 (AIV)



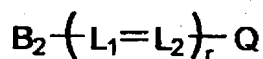
【0093】

【化24】

一般式 (AV)



一般式 (AVI)



【0094】

式中、 A_1 、 A_2 は各々酸性核を表し、 B_1 は塩基性核を表し、 B_2 は塩基性核のオニウム体を表し、 Q はアリール基または複素環基を表し、 L_1 、 L_2 、および L_3 は各々メチン基を表わし、 m は 0、1、2 を表わし、 n 、 p は各々 0、1、2、3 を表し、 q は 0、1、2、3、4 を表し、 r は 1、2 を表す。但し、一般式 (II) ~ (VI) の化合物は 1 分子中に、カルボキシル基、スルホンアミド基、アリールスルファモイル基、スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基、オキシノール染料のエノール基、フェノール性水酸基からなる群よ

り選ばれる少なくとも1個の解離性の基を有し、それ以上の水溶性基（例えばスルホ基、磷酸基）を有しない。

【0095】

A_1 または A_2 で表される酸性核は、環状のケトメチレン化合物または電子吸引性基によっては含まれたメチレン基を有する化合物が好ましい。環状のケトメチレン化合物の例としては、2-ピラゾリン-5-オン、ロダニン、ヒダントイン、チオヒダントイン、2,4-オキサゾリジンジオン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、インダンジオン、ジオキソピラソロピリジン、ヒドロキシピリジン、ピラゾリジンジオン、2,5-ジヒドロフラン-2-オン、ピロリン-2-オンを挙げることができる。これらは置換基を有していても良い。

【0096】

電子吸引性基によって挟まれたメチレン基を有する化合物は $Z_1 \text{CH}_2 Z_2$ と表すことができ、ここに Z_1 、 Z_2 は各々 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_1$ 、 $-\text{COR}_1$ 、 $-\text{COOR}_2$ 、 $-\text{CONHR}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}_2$ 、 $-\text{C} [= \text{C} (\text{CN})_2] \text{R}_1$ 、または $-\text{C} [= \text{C} (\text{CN})_2] \text{NHR}_1$ を表す。 R_1 はアルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 R_2 は水素原子、 R_1 で表される基を表し、そしてこれらはそれぞれ置換基を有していても良い。

【0097】

B_1 で表される塩基性核の例としては、ピリジン、キノリン、インドレニン、オキサゾール、イミダゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、オキサゾリン、ナフトオキサゾール、ピロールを挙げることができる。これらはそれぞれ置換基を有していてもよい。

B_2 は塩基性核のオニウム体であって、例としては上記 B_1 で挙げた塩基性核のオニウム体を挙げる事が出来る。

【0098】

Q で表されるアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基を挙げることができ、それぞれ置換基を有していても良い。特にジアルキルアミノ基、水酸基、アルコキシ基が置換したフェニル基が最も好ましい。 Q で表される複素環基の

例としては、ピロール、インドール、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、インドリジン、キノリン、カルバゾール、フェノチアジン、フェノキサジン、インドリン、チアゾール、ピリジン、ピリダジン、チアジアジン、ピラン、チオピラン、オキサジアゾール、ベンゾキノリン、チアジアゾール、ピロロチアゾール、ピロロピリダジン、テトラゾール、オキサゾール、クマリン、およびクマロンを挙げることができる。これらはそれぞれ置換基を有していても良い。

【0099】

L_1 、 L_2 、および L_3 で表されるメチン基は、置換基を有していても良く、その置換基同士が連結して5または6員環（例えばシクロペンテン、シクロヘキセン）を形成していても良い。

【0100】

上述した各基が有してもよい置換基は、式(A)、(AII)～(AVI)の化合物をpH5～pH7の水に実質的に溶解させるような置換基でなければ特に制限はない。例えばカルボキシ基、炭素数1～10のスルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、n-オクタンスルホンアミド）、炭素数0～10のスルファモイル基（例えば無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ブチルスルファモイル）、炭素数2～10のスルホニルカルバモイル基（例えばメタンスルホニルカルバモイル、プロパンスルホニルカルバモイル、ベンゼンスルホニルカルバモイル）、炭素数1～10のアシルスルファモイル基（例えばアセチルスルファモイル、プロピオニルスルファモイル、ピバロイルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル）、炭素数1～8の鎖状または現状のアルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル、ベンジル、フェネチル、4-カルボキシベンジル、2-ジエチルアミノエチル）、炭素数2～8のアルケニル基（例えばビニル、アリル）、炭素数1～8のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ）、ハロゲン原子（例えばF、Cl、Br）、炭素数0～10のアミノ基（例えば無置換のアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ）、炭素数2～10のエステル基

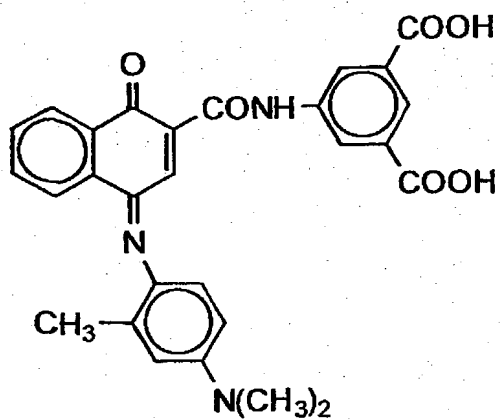
(例えばメトキシカルボニル)、炭素数1～10のアミド基(例えばアセトアミド、ベンズアミド)、炭素数1～10のカルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル)、炭素数6～10のアリール基(例えばフェニル、ナフチル、4-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、3,5-ジカルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-ブタンスルホンアミドフェニル)、炭素数6～10のアリーロキシ基(例えばフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-メチルフェノキシ、ナフトキシ)、炭素数1～8のアルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ)、炭素数6～10のアリールチオ基(例えばフェニルチオ、ナフチルチオ)、炭素数1～10のアシル基(例えばアセチル、ベンゾイル、プロパノイル)、炭素数1～10のスルホニル基(例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、炭素数1～10のウレイド基(例えばウレイド、メチルウレイド)、炭素数2～10のウレタン基(例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ)、シアノ基、水酸基、ニトロ基、複素環基(例えば、5-カルボキシベンゾオキサゾール環、ピリジン環、スルホラン環、フラン環、ピロール環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリミジン環)等を挙げることができる。

以下に本発明に用いられる一般式(A)、(AII)～(AVI)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

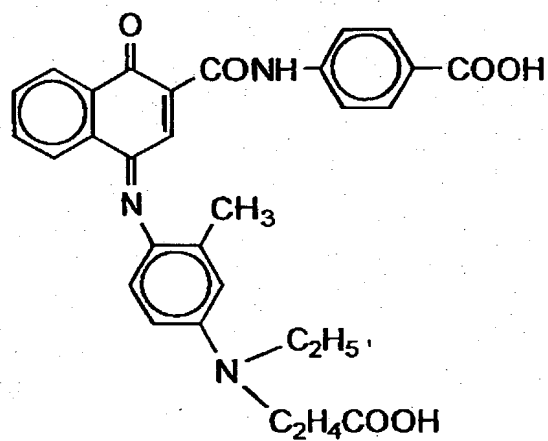
【0101】

【化25】

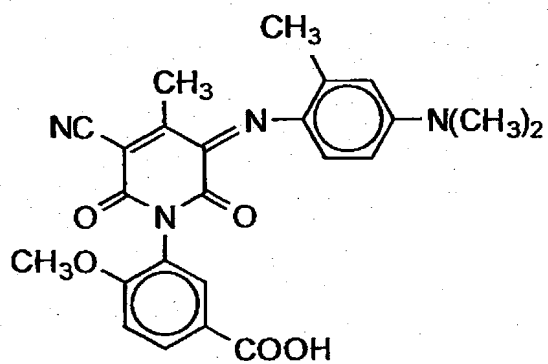
(I-1)



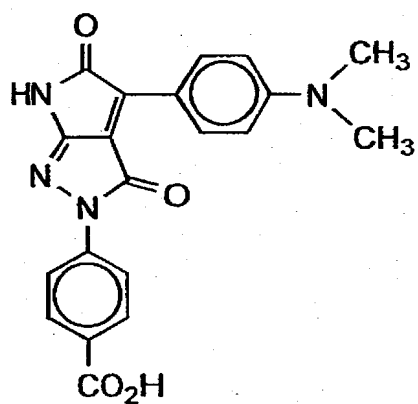
(I-2)



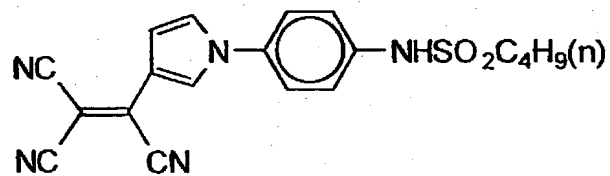
(I-3)



(I-4)



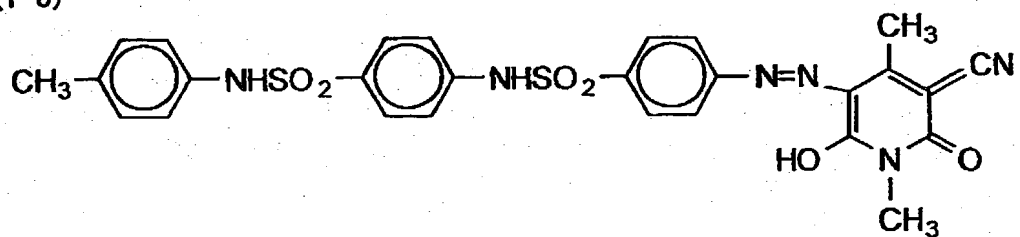
(I-5)



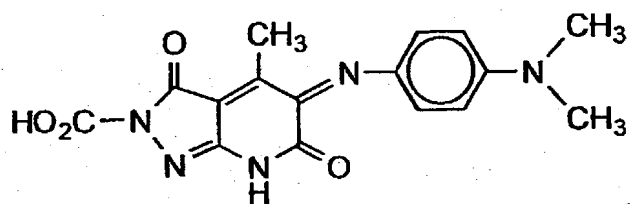
【0102】

【化 2 6】

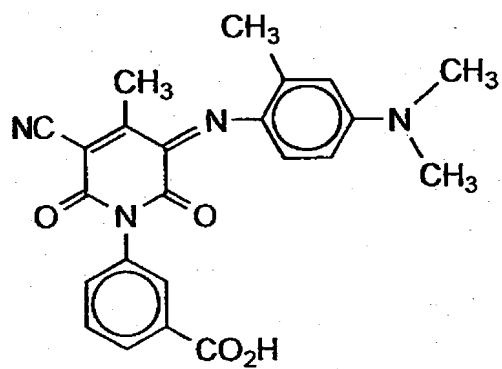
(I-6)



(I-7)



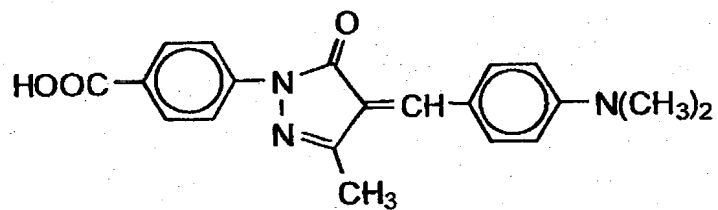
(I-8)



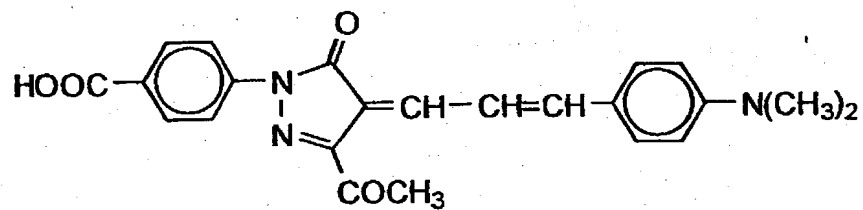
【 0 1 0 3 】

【化 2 7】

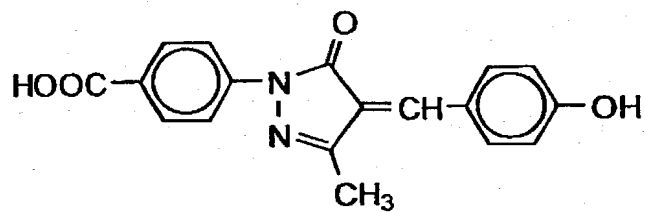
(11-1)



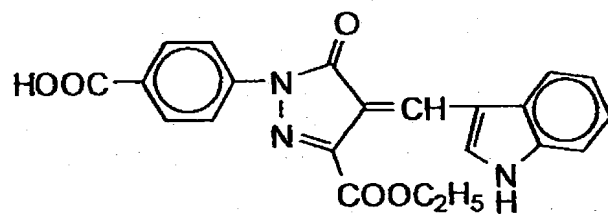
(11-2)



(11-3)



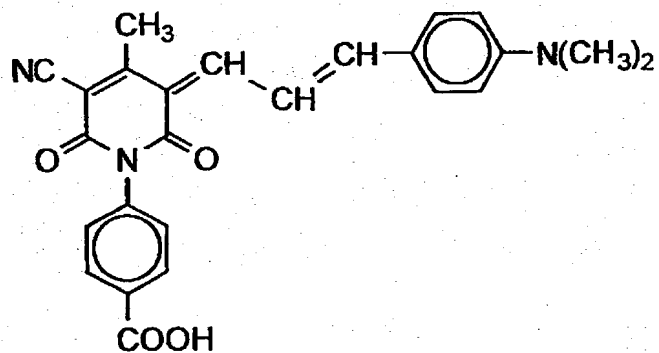
(11-4)



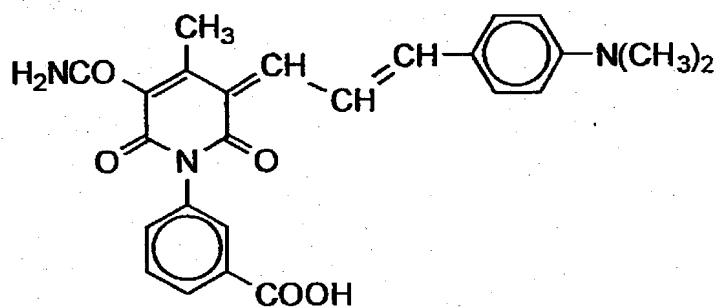
【 0 1 0 4 】

【化 2 8】

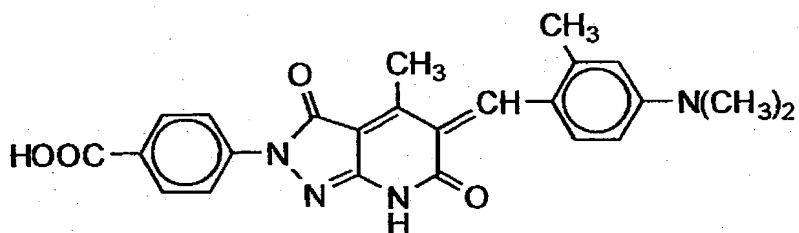
(11-5)



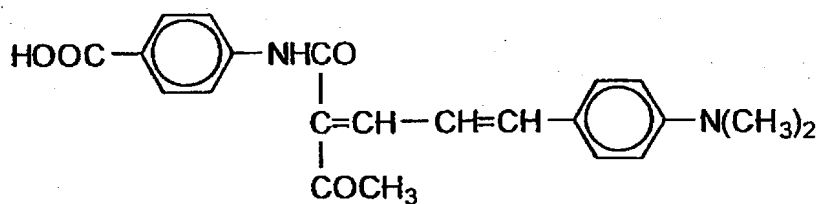
(11-6)



(11-7)



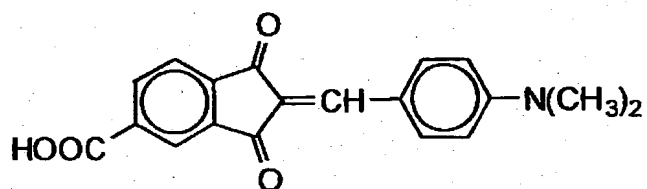
(11-8)



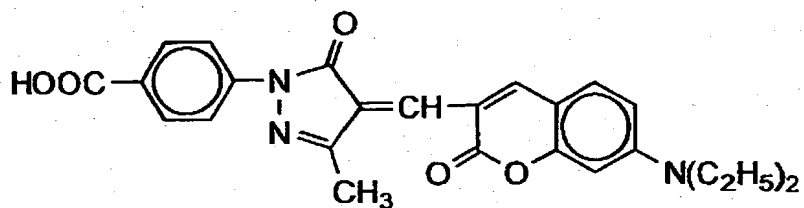
【0 1 0 5】

【化 2 9】

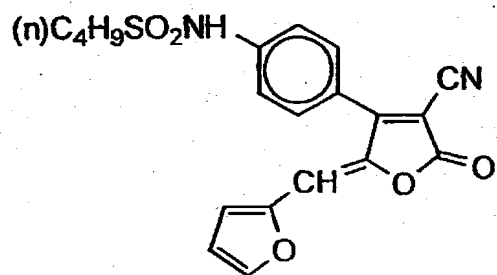
(II-9)



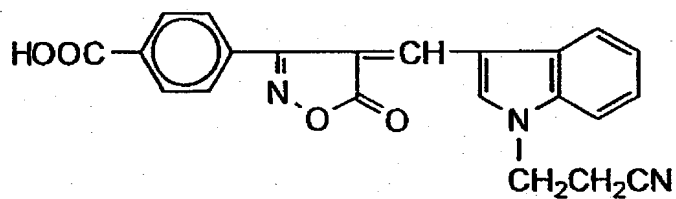
(II-10)



(II-11)



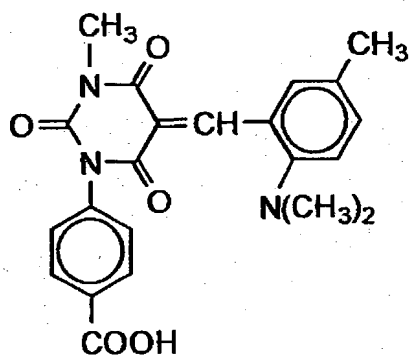
(II-12)



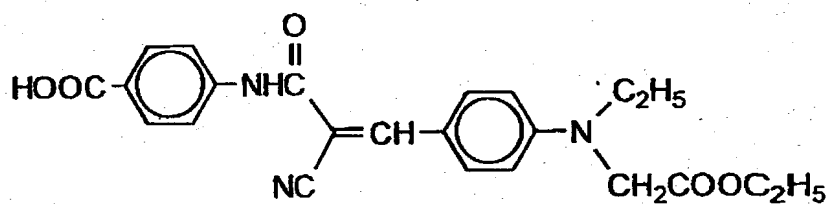
【0 1 0 6】

【化 3 0】

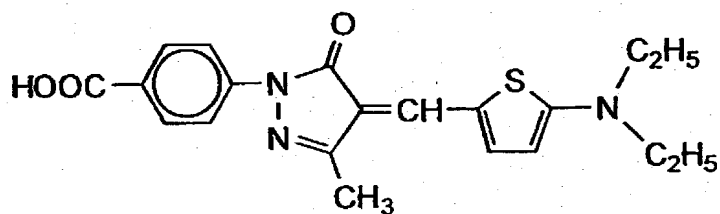
(II-13)



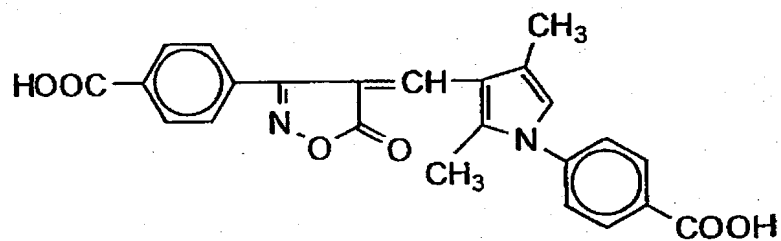
(II-14)



(II-15)



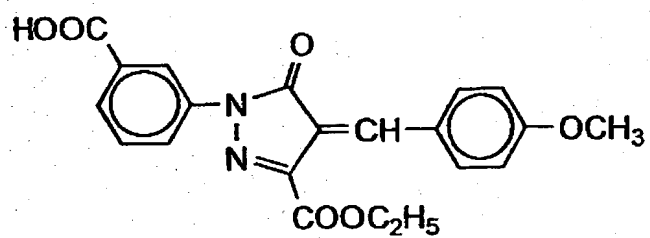
(II-16)



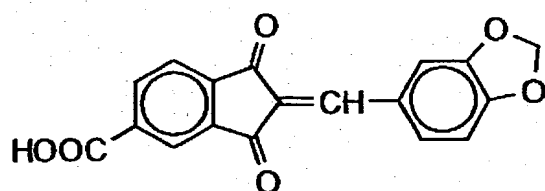
【 0 1 0 7】

【化 3 1】

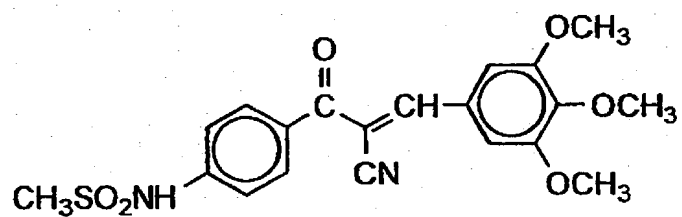
(II-17)



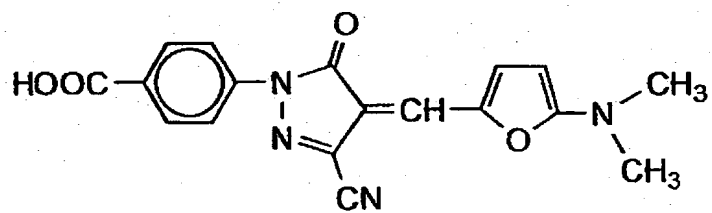
(II-18)



(II-19)



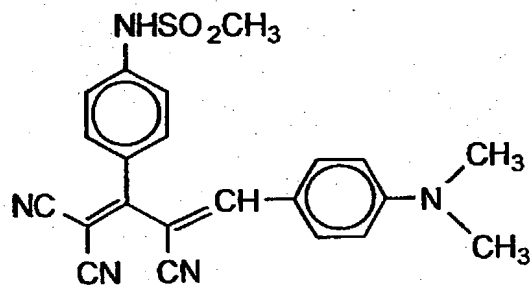
(II-20)



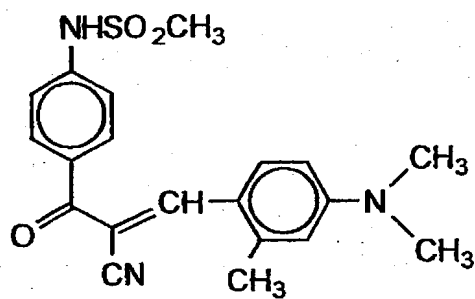
【 0 1 0 8 】

【化 3 2】

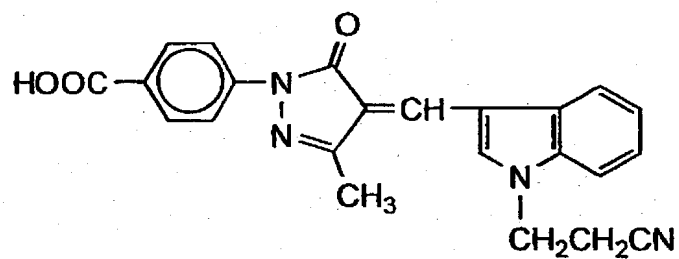
(11-21)



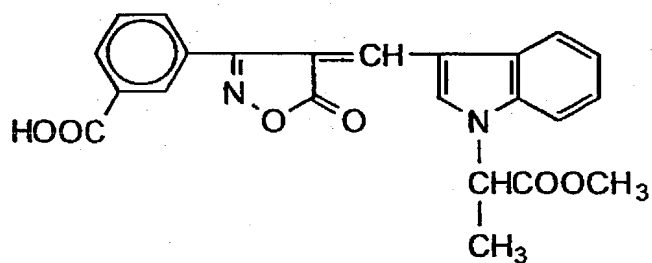
(11-22)



(11-23)



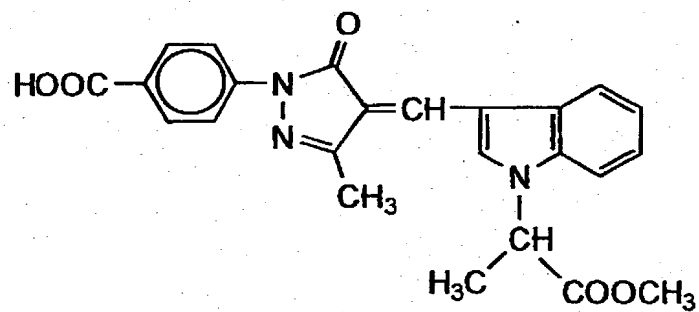
(11-24)



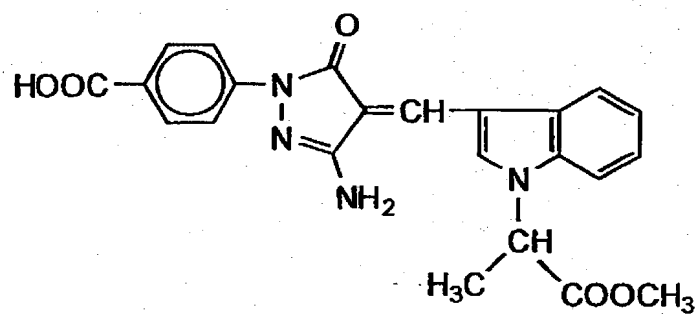
【0109】

【化 3 3】

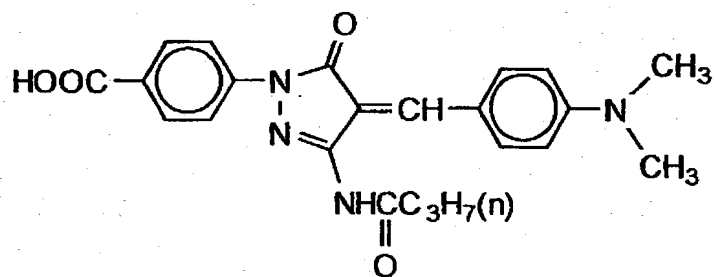
(11-25)



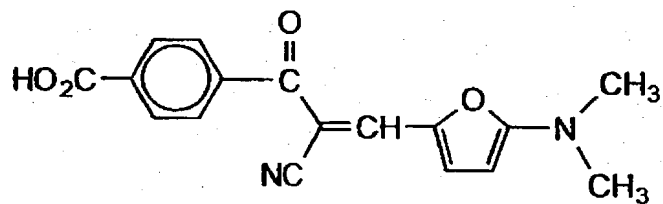
(11-26)



(11-27)



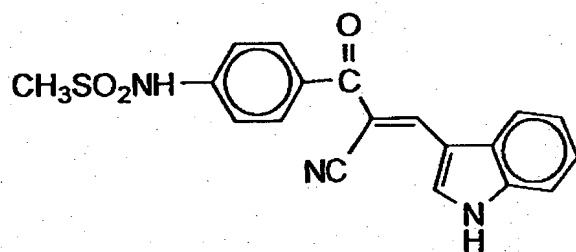
(11-28)



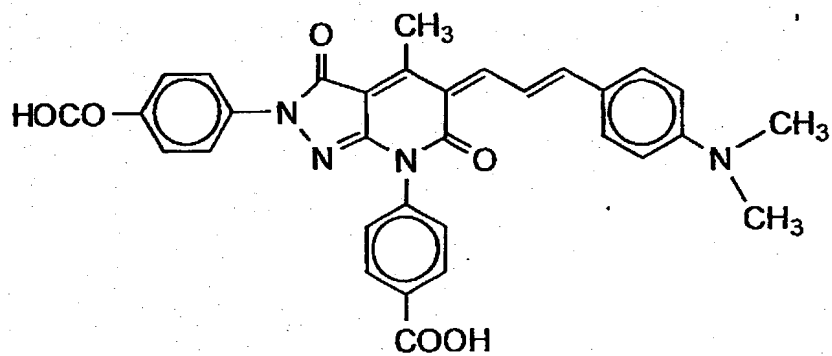
【0 1 1 0】

【化 3 4】

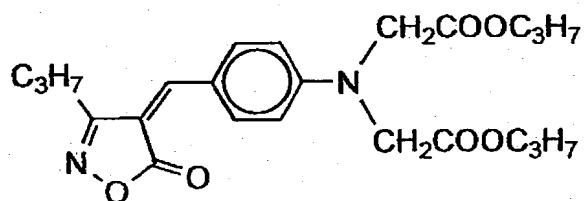
(II-29)



(II-30)



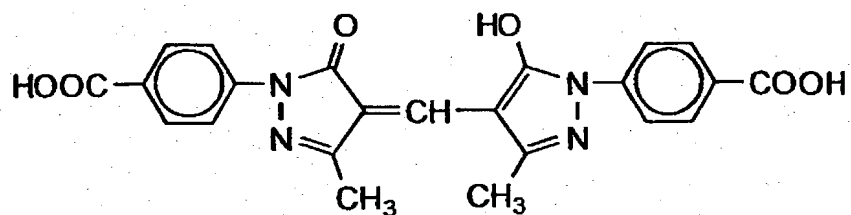
(II-31)



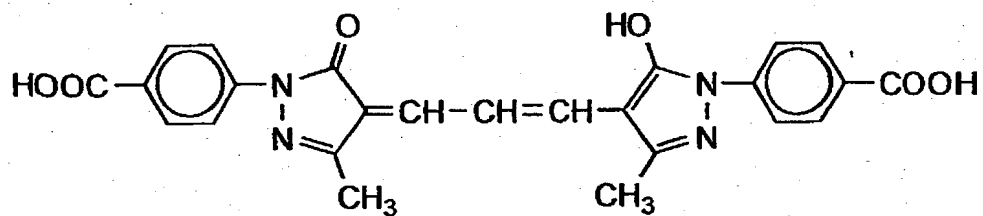
【 0 1 1 1】

【化 35】

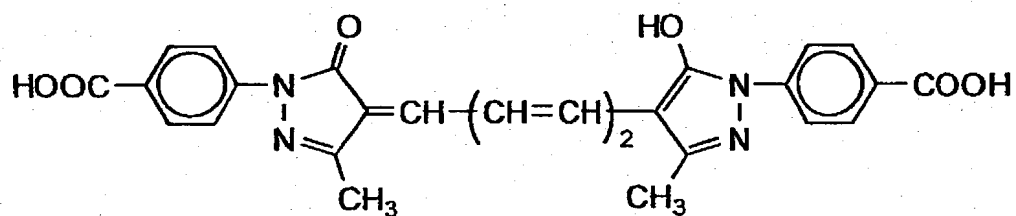
(III-1)



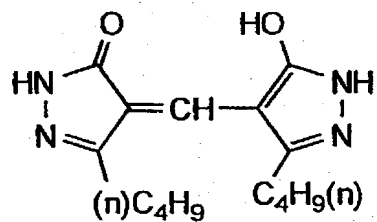
(III-2)



(III-3)



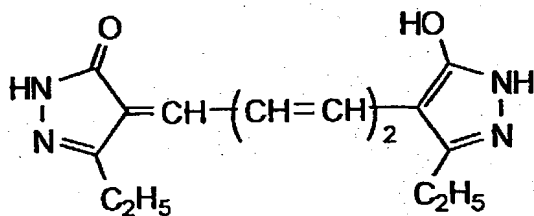
(III-4)



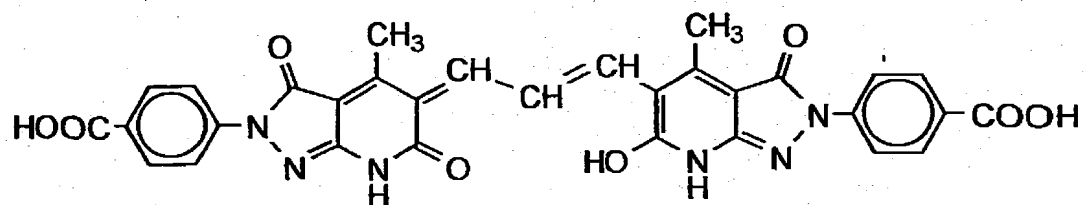
【0112】

【化 3 6】

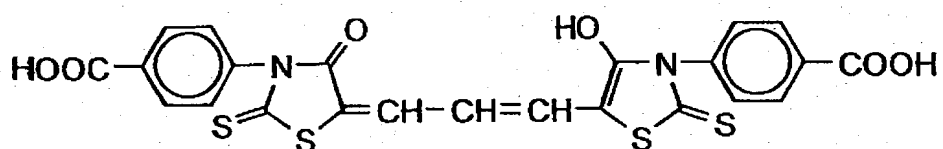
(III-5)



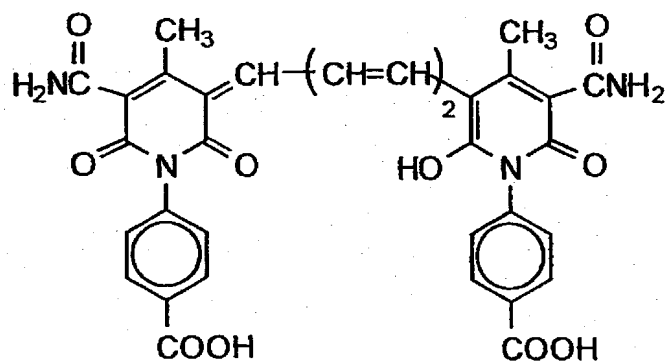
(III-6)



(III-7)



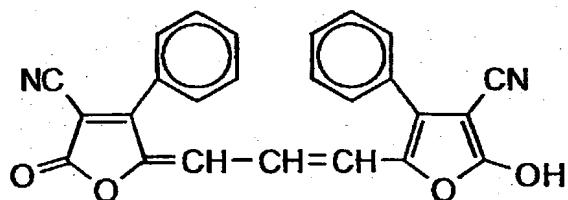
(III-8)



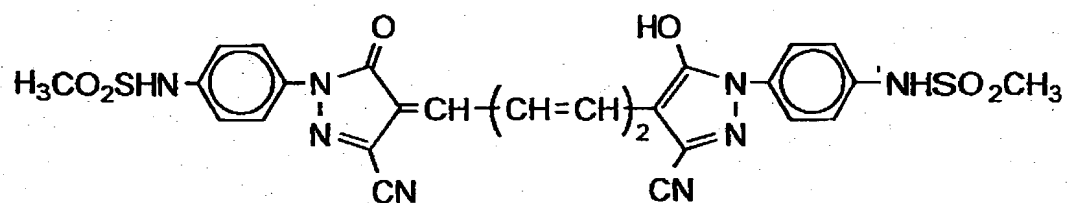
【0 1 1 3】

【化 3 7】

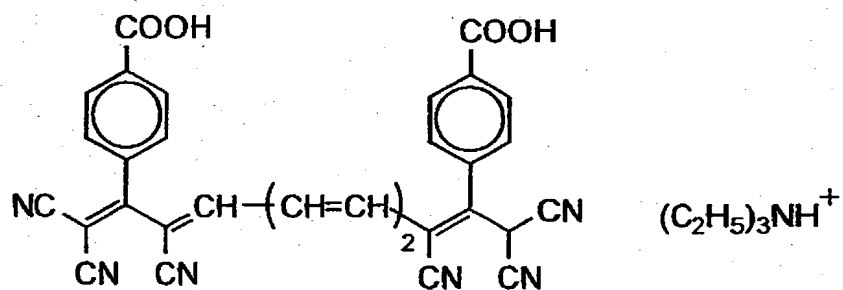
(III-9)



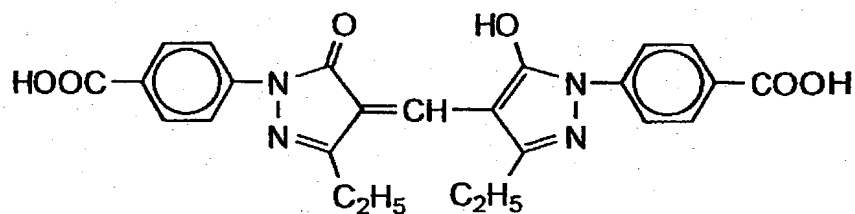
(III-10)



(III-11)



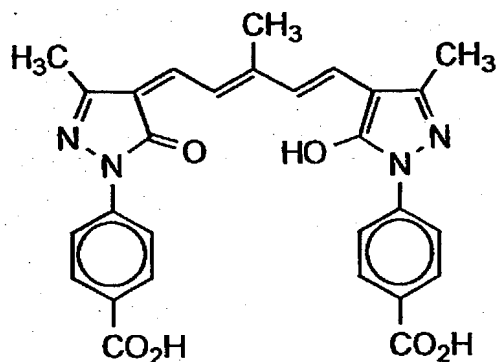
(III-12)



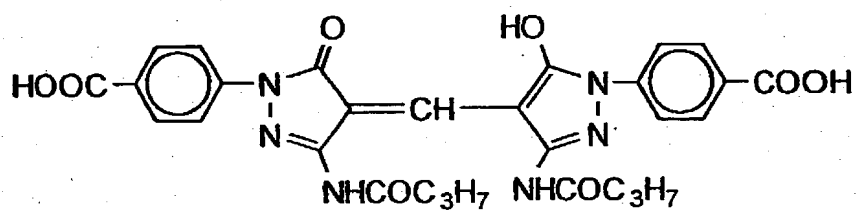
【 0 1 1 4 】

【化 3 8】

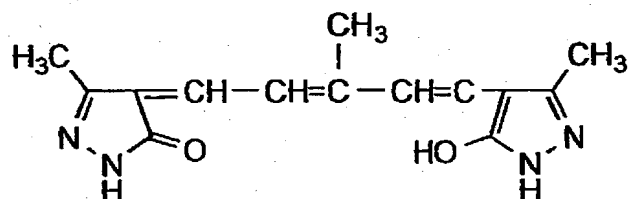
(III-13)



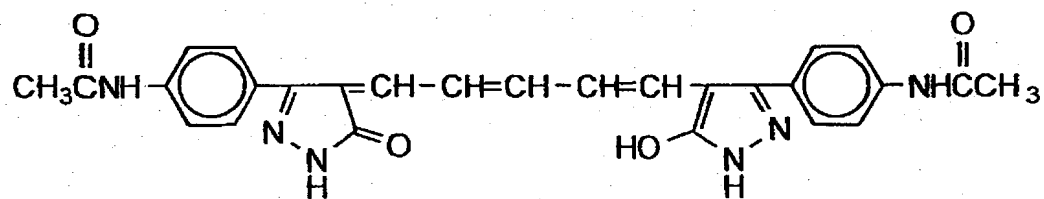
(III-14)



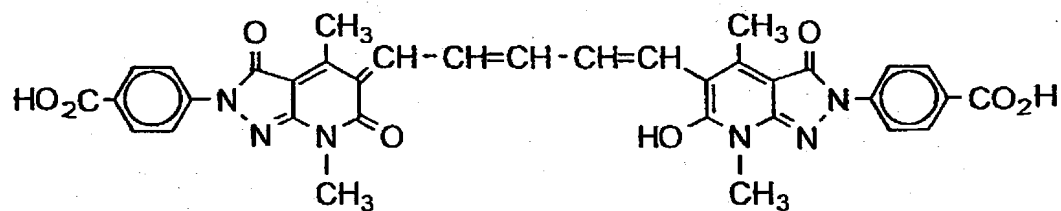
(III-15)



(III-16)



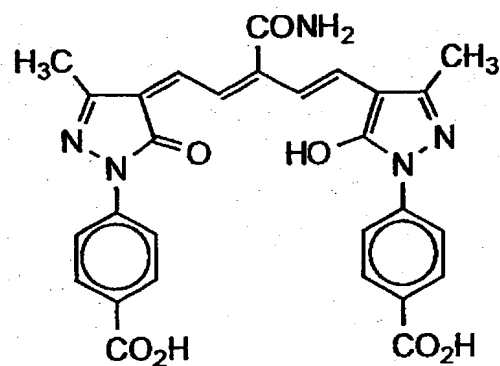
(III-17)



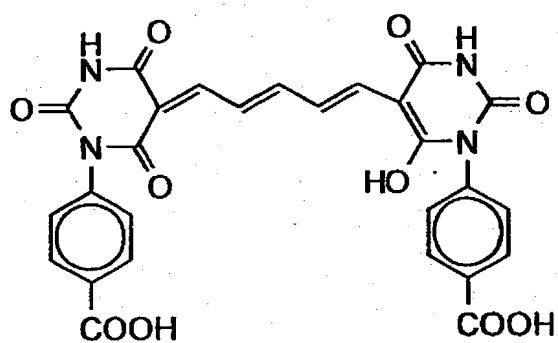
【0 1 1 5】

【化 3 9】

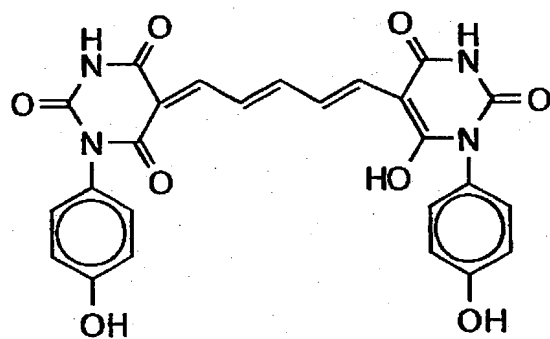
(III-18)



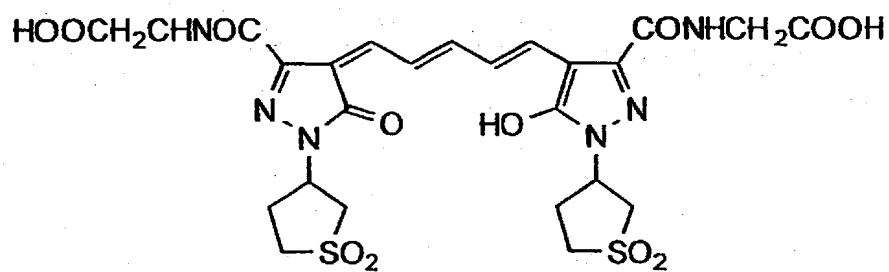
(III-19)



(III-20)



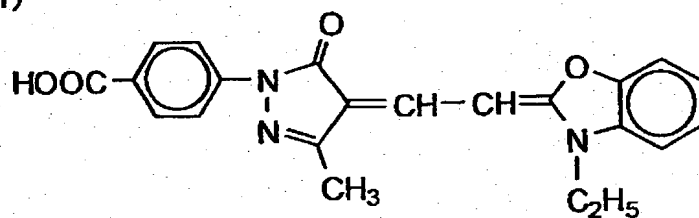
(III-21)



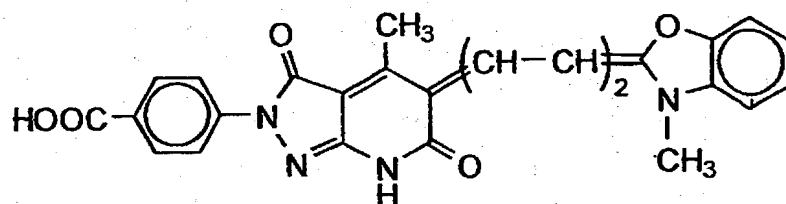
【0 1 1 6】

【化 40】

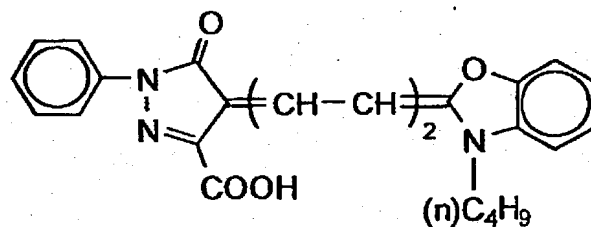
(IV-1)



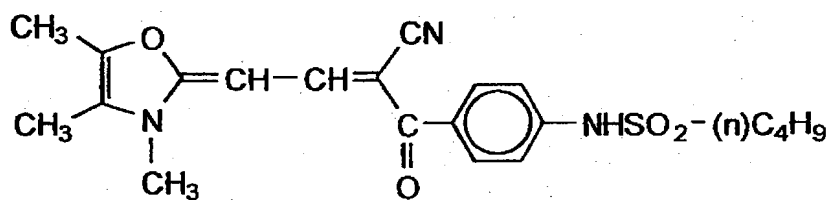
(IV-2)



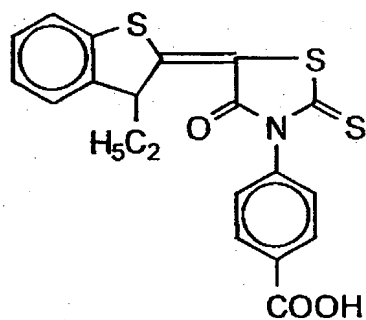
(IV-3)



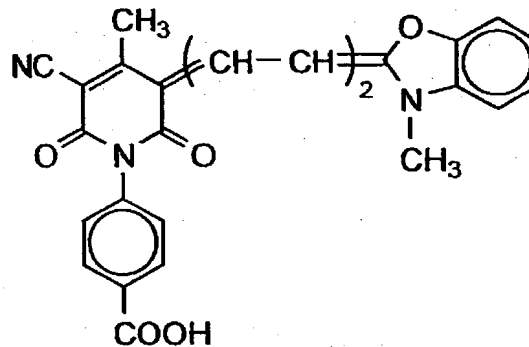
(IV-4)



(IV-5)



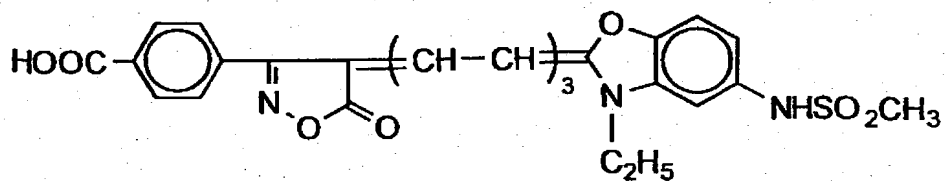
(IV-6)



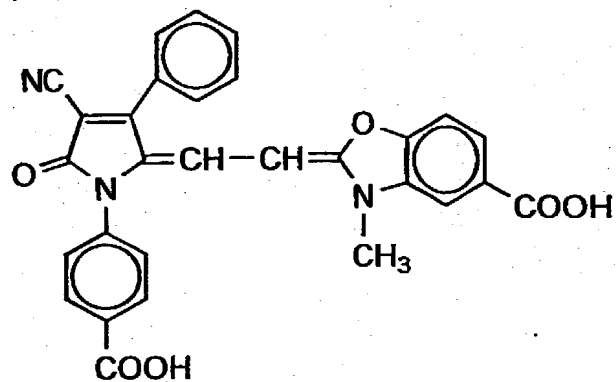
【0117】

【化 4 1】

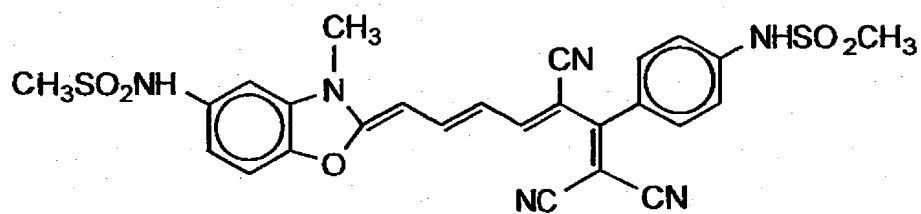
(IV-7)



(IV-8)

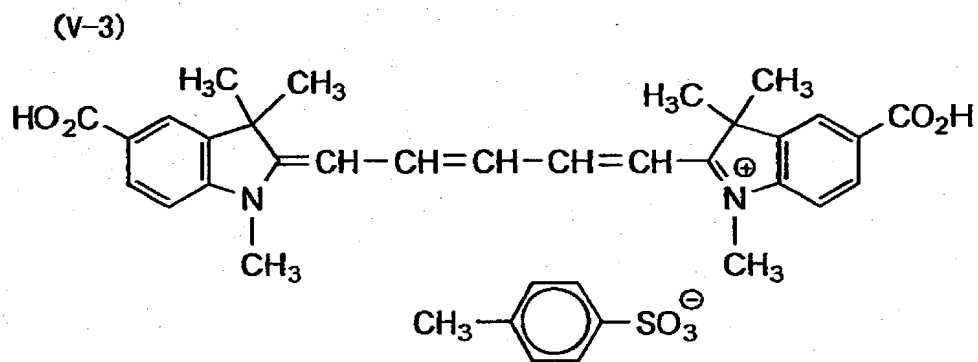
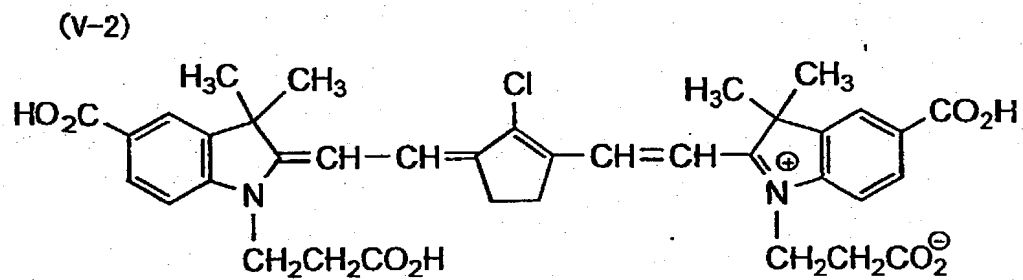
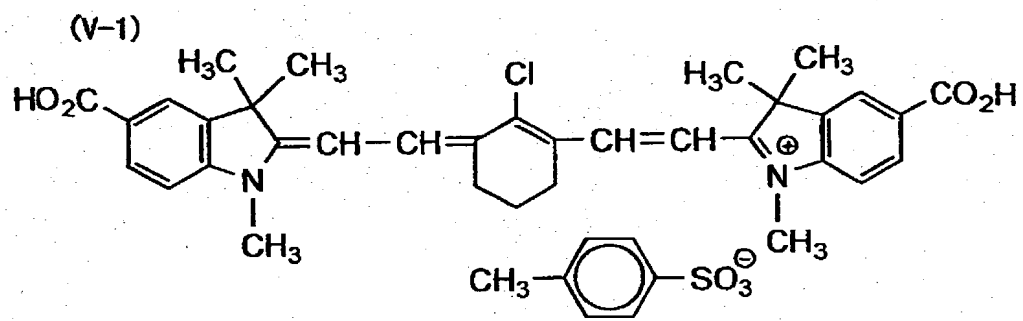


(IV-9)



【 0 1 1 8 】

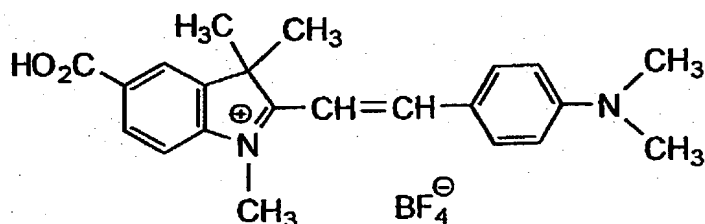
【化 4 2】



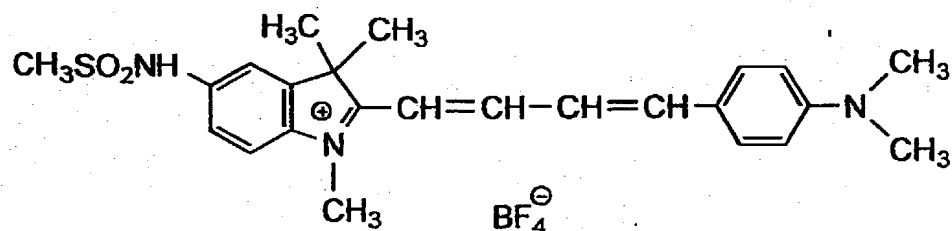
【0 1 1 9】

【化 4 3】

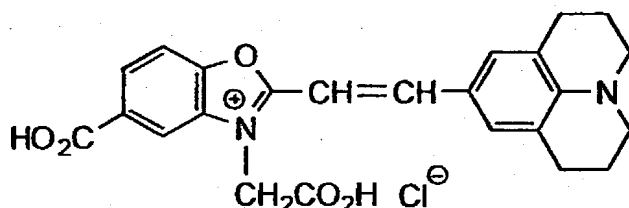
(VI-1)



(VI-2)



(VI-3)



【0 1 2 0】

本発明に用いられる染料は国際特許WO 88 / 0 4 7 9 4号、ヨーロッパ特許EP 2 7 4 7 2 3 A 1号、同2 7 6 5 6 6号、同2 9 9 4 3 5号、同6 9 6 7 5 8 A 1号、特開昭5 2 - 9 2 7 1 6号、同5 5 - 1 5 5 3 5 0号、同5 5 - 1 5 5 3 5 1号、同6 1 - 2 0 5 9 3 4号、同4 8 - 6 8 6 2 3号、米国特許第2 5 2 7 5 8 3号、同3 4 8 6 8 9 7号、同3 7 4 6 5 3 9号、同3 9 3 3 7 9 8号、同4 1 3 0 4 2 9号、同4 0 4 0 8 4 1号、特開平2 - 2 8 2 2 4 4号、同3 - 7 9 3 1号、同3 - 1 6 7 5 4 6号、ヨーロッパ特許EP 3 3 0 9 4 8 A号、同5 2 4 5 9 8 A号、特開平3 - 2 2 3 7 4 7号、同7 - 1 6 8 3 1 4号、特開昭5 5 - 1 2 0 0 3 0号、同6 3 - 2 7 8 3 8号、特願平1 1 - 8 1 8 8 9号、米国特許3, 9 8 4, 2 4 6号等に記載されている方法またはその方法に準じて合成できる。

【0121】

一般式(A)で表される染料は、微粉末(微結晶粒子)の固体分散物として用いる。染料の微(結晶)粒子固体分散物は、所望により適当な溶媒(水、アルコールなど)を用い、分散剤の存在下での公知の微細化方法(例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル)を用い機械的に調製することができる。また、染料の微(結晶)粒子は、分散剤を用いて、染料を適当な溶媒中で溶解させた後、染料の貧溶媒に添加して微結晶を析出させる方法や、pHをコントロールさせることによってまず染料を溶解させ、その後pHを変化させて微結晶化する方法などを利用して得ることができる。染料の微粉末を含有してなる層は、このようにして得た染料の微(結晶)粒子を適当なバインダー中に分散させることによってほぼ均一な粒子の固体分散物として調製した後、これを所望の支持体上に塗設することによって設けることができる。また解離状態の染料を塩の形で溶解させて塗布し、解離性基の pK_a に応じた酸性の下塗り及び／又は上塗りを施すことにより分散固定を塗布時に得る方法を用いることによっても設けることができる。

【0122】

上記バインダーは感光性乳剤層や非感光性層に用いることができる親水性のコロイドであれば特に制限されないが、通常ゼラチンやその他の天然ポリマー、又は合成ポリマーが用いられる。例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、セルロース硫酸エステル類などの如きセルロース誘導体；デキストリン、アルギン酸ソーダ、ペクチン、カルボキシメチル澱粉等の糖誘導体；アラビアゴム、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルアルコール、特開平7-219113号に記載の変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリビニルブチラール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリエチルオキサゾリン、ポリビニルメチルオキサゾリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリロリルメチルプロパンスルホン酸共重合体、欧州特許EP678770A2

号に記載の如きポリマーポリメタクリル酸、マレイン酸やそのエステルやアミドの共重合体、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多糖類の合成高分子を用いることができる。これらは分散時に加えることもできる。

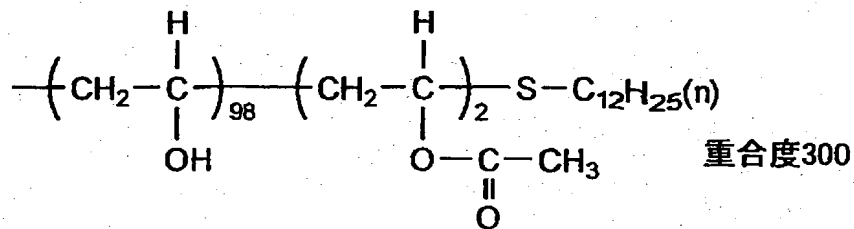
【0123】

分散剤としては公知の界面活性剤を用いることができ、米国特許第4006025号、特開昭62-215272号、特開平1-201655号、同4-125548号、米国特許第5104776号、欧州特許EP678771A2号、特開昭63-11935号、同63-60446号に記載の如きアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤及びこれらの単独又は複数の併用、米国特許第3542581号、欧州特許EP569074A1号に記載の如き両性界面活性剤や、欧州特許EP602428A1号に記載の如き含フッ素界面活性剤も用いることができる。特にアニオン性及び／またはノニオン性界面活性剤の使用が好ましく、さらに好ましくは特開平4-324858号に記載の如きアニオン性ポリマー、特開昭60-158437号や特開平7-13300号に記載の如きオリゴマー型ポリマー、米国特許第3860425号に記載の如きノニオン性ポリマーを用いることができる。これらは分散後に加えることもできる。これらの分散剤の使用量は、分散される染料に対し重量比で1ないし200%である。以下に分散時に加えることのできるポリマーないし分散剤の具体例を挙げるが、これらの化合物に限定されるものではない。

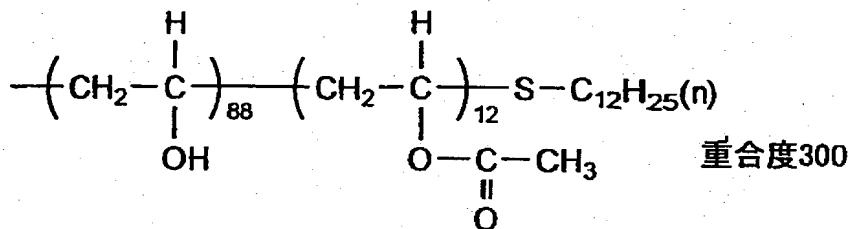
【0124】

【化 4 4】

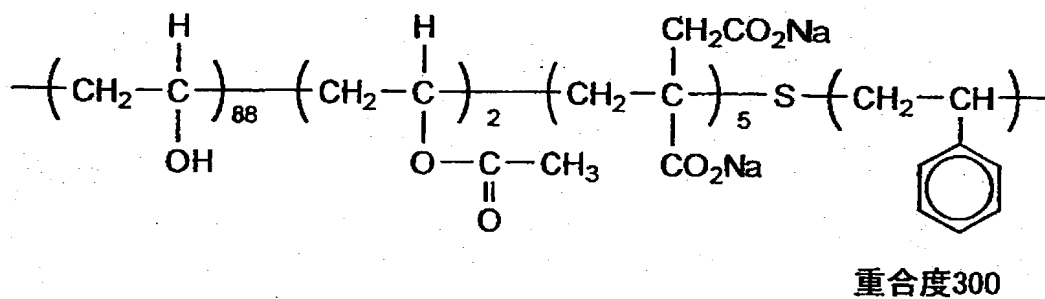
W-1



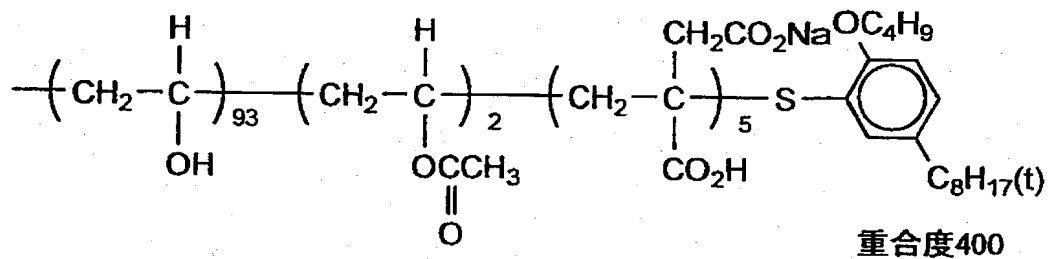
W-2



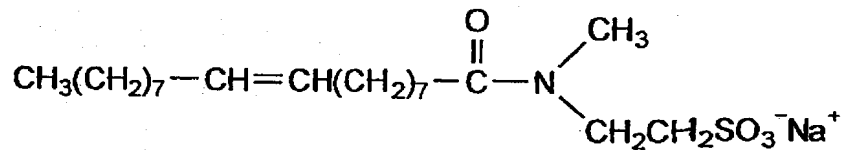
W-3



W-4



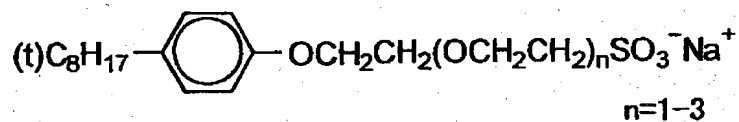
W-5



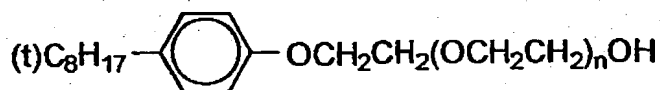
【0 1 2 5】

【化 4 5】

W-6

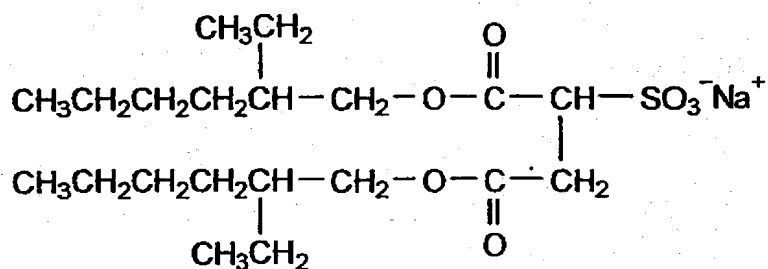


と

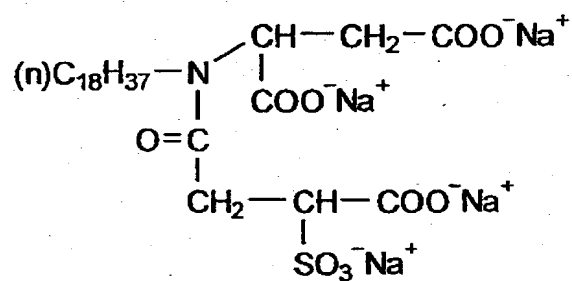


の混合物

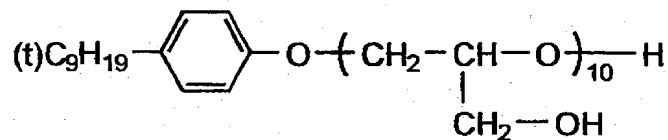
W-7



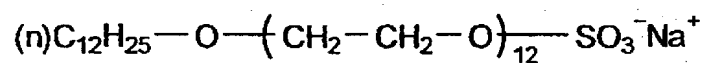
W-8



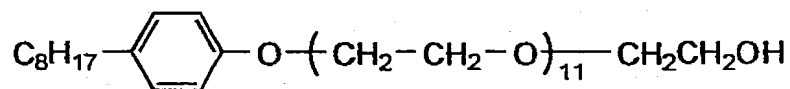
W-9



W-10



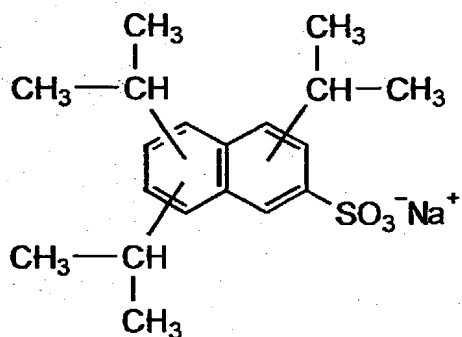
W-11



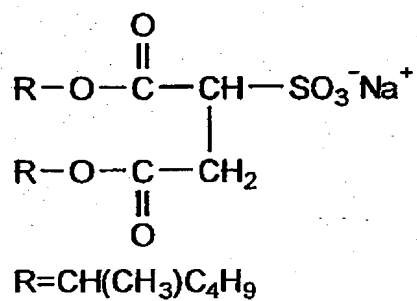
【 0 1 2 6 】

【化 4 6】

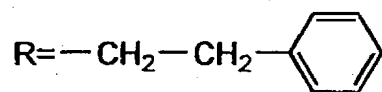
W-12



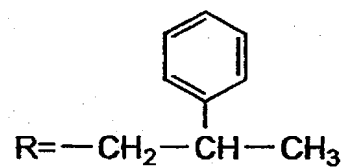
W-13



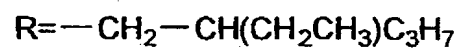
W-14



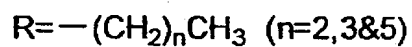
W-15



W-16



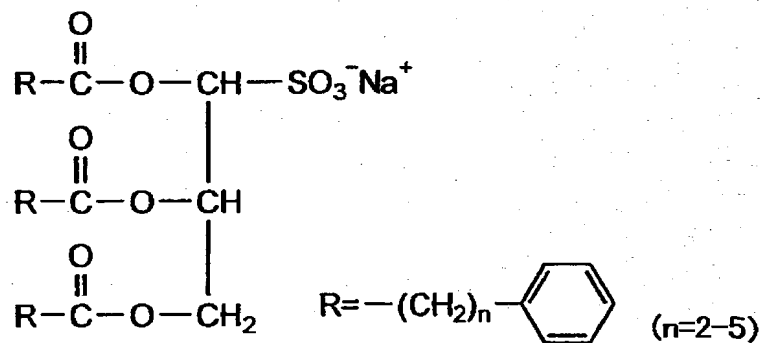
W-17



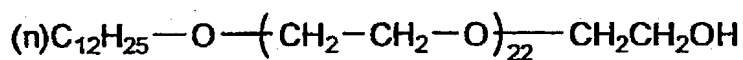
【 0 1 2 7】

【化 4 7】

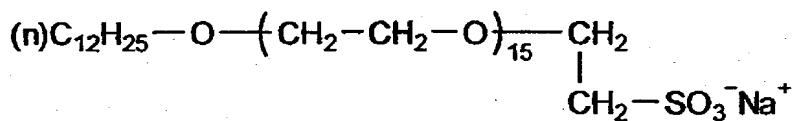
W-18



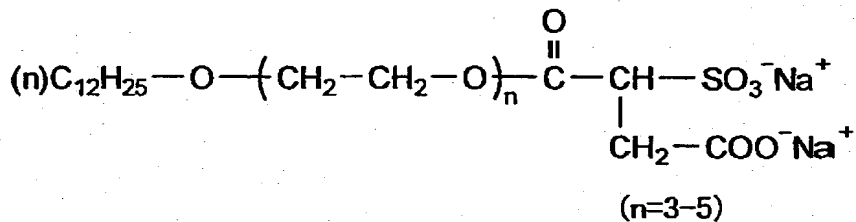
W-19



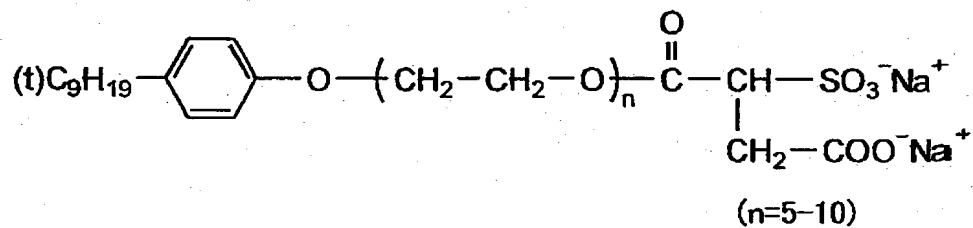
W-20



W-21



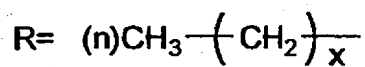
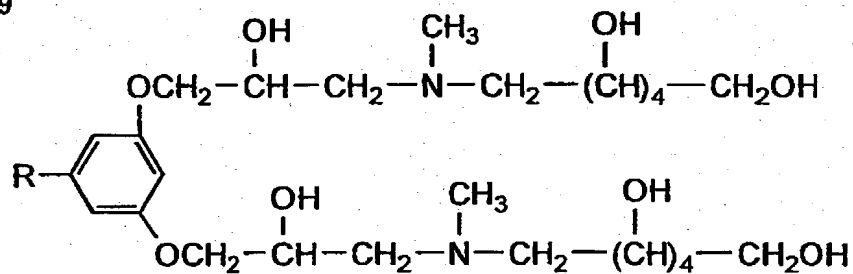
W-22



【0 1 2 8】

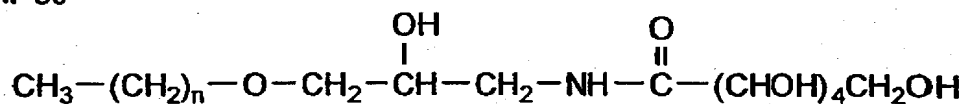
【化 4 9】

W-29



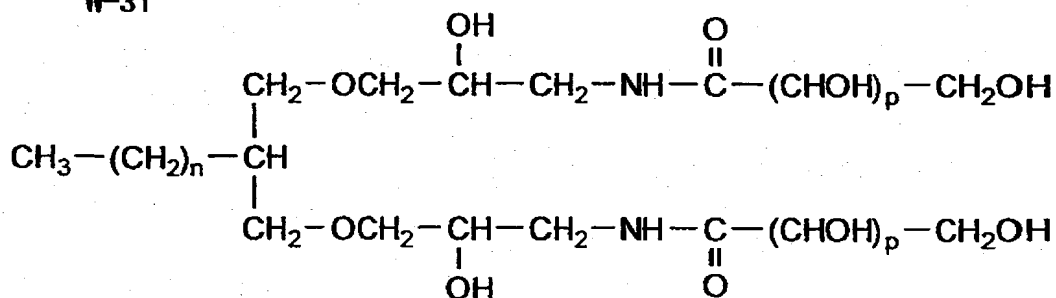
x=1to3

W-30



n=3to15

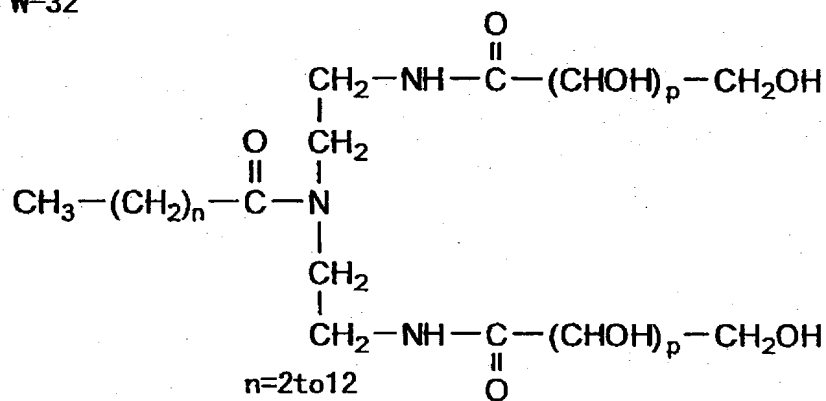
W-31



n=2to12

p=3to10

W-32

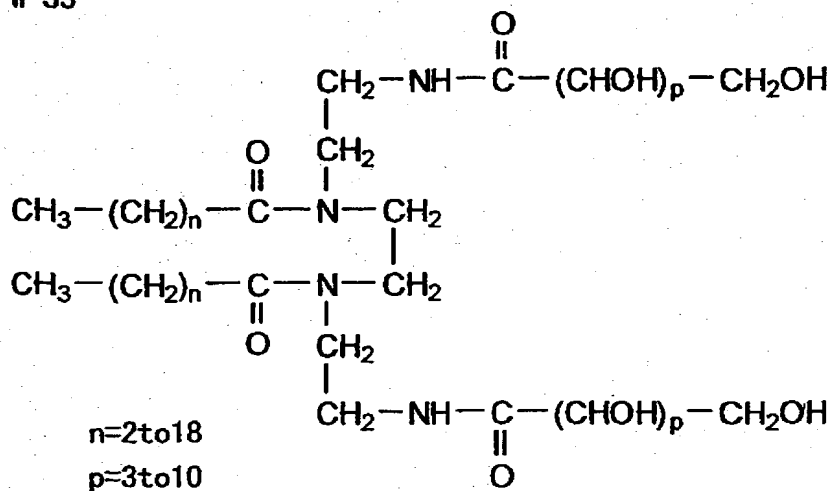


n=2to12

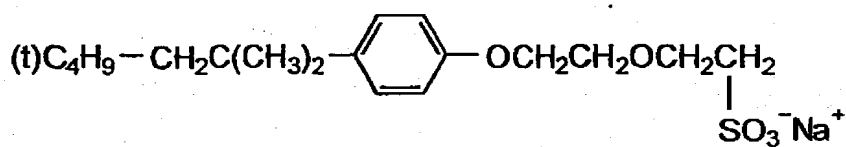
p=3to10

【0 1 3 0】

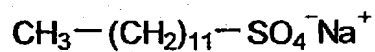
W-33



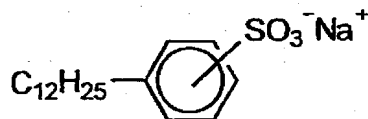
W-34



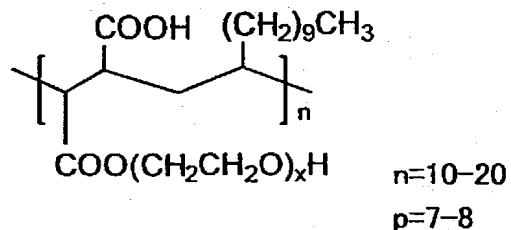
W-35



W-36



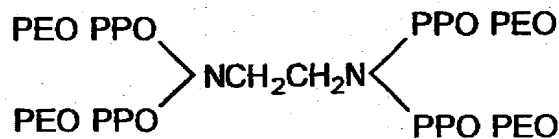
W-37



【0 1 3 1】

【化 5 1】

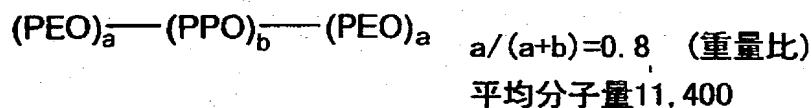
W-38



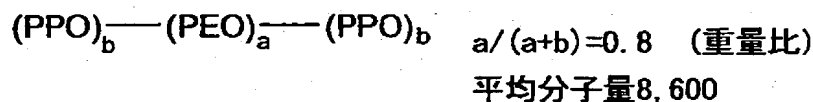
PEO=poly(ethylene oxide)

PPO=poly(propylene oxide)

W-39



W-40



(PEO:ポリエチレンオキサイド)
(PPO:ポリプロピレンオキサイド)

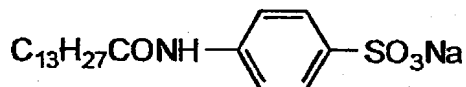
W-41



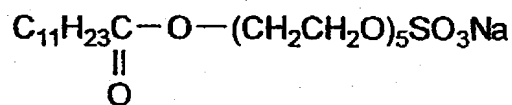
W-42



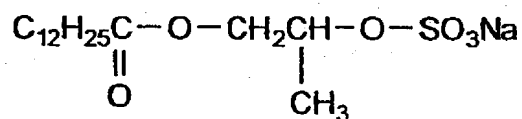
W-43



W-44



W-45



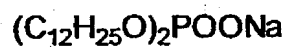
W-46



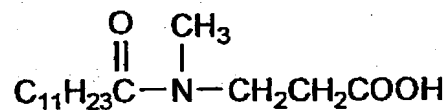
【 0 1 3 2 】

【化 5 2】

W-47



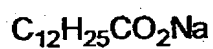
W-48



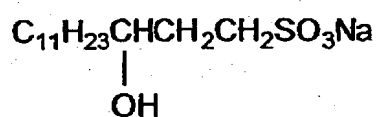
W-49



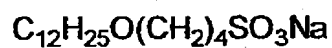
W-50



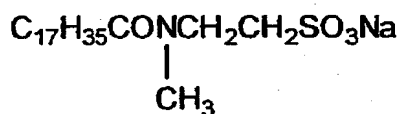
W-51



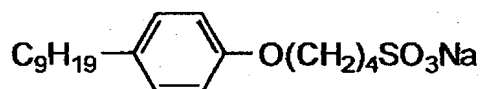
W-52



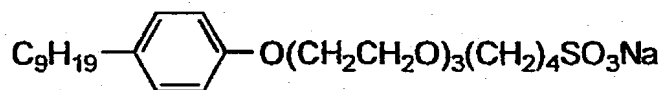
W-53



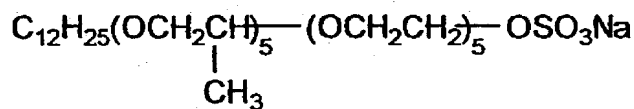
W-54



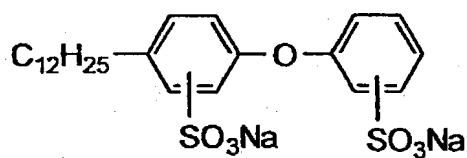
W-55



W-56



W-57



【 0 1 3 3 】

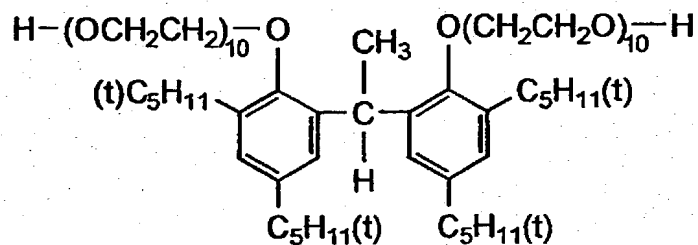
【化 5 3】

- W-58 ソルビタンモノラウレート
- W-59 ソルビタンモノオレエート
- W-60 ソルビタントール油脂肪酸エステル
- W-61 ソルビタンヒマシ油脂肪酸エステル
- W-62 ポリオキシエチレンオリーブ油脂肪酸エステル
- W-63 グリセルモノカプリレート
- W-64 グリセルモノオレエート
- W-65 グリセルモノイソステアレート
- W-66 ジグリセリルモノオレエート
- W-67 ポリオキシエチレングリセリルモノオレエート
(n=1-6)
- W-68 ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル
(n=2-5)
- W-69 グリセリルモノアルキルエーテル
(アルキル基の炭素原子が8-18個)
- W-70 ポリプロピレンオキシド
- W-71 ポリオキシエチレンソルビタントリステアリン酸
 エステル
(n=30)

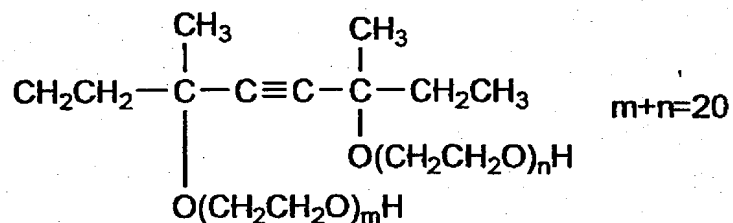
【0 1 3 4】

【化 5 4】

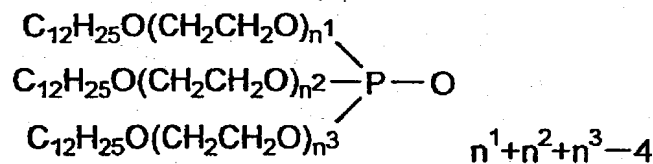
W-72



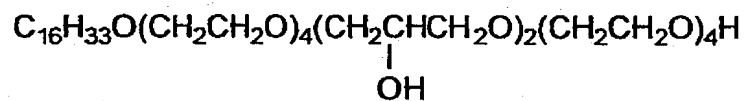
W-73



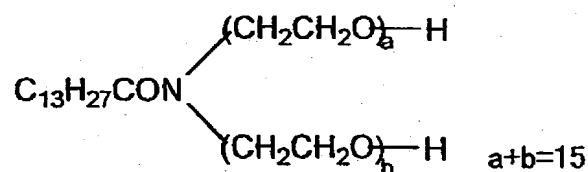
W-74



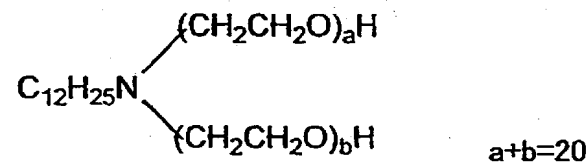
W-75



W-76



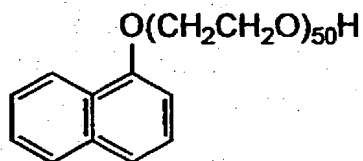
W-77



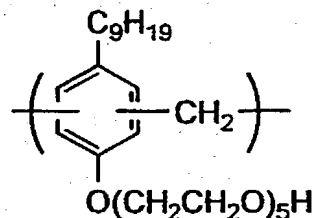
【 0 1 3 5】

【化 55】

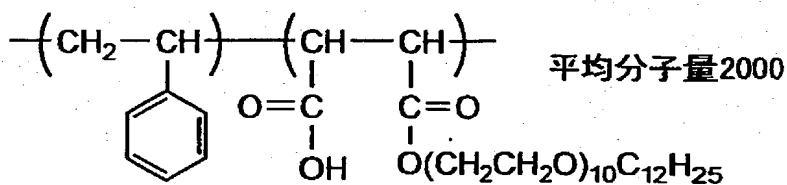
W-78



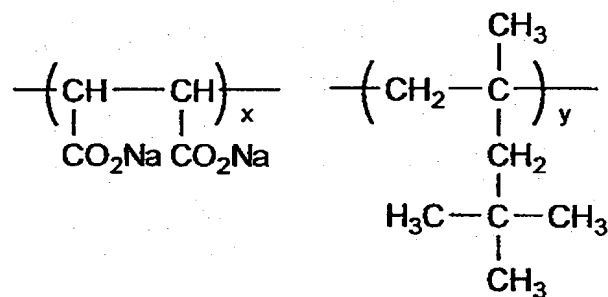
W-79



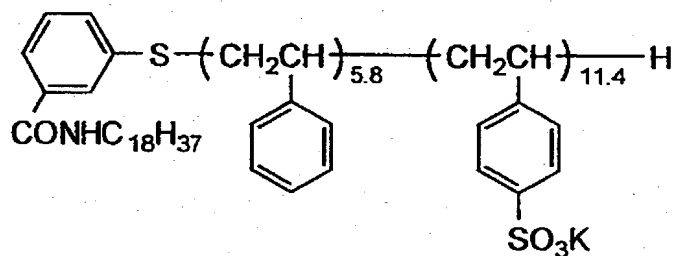
W-80



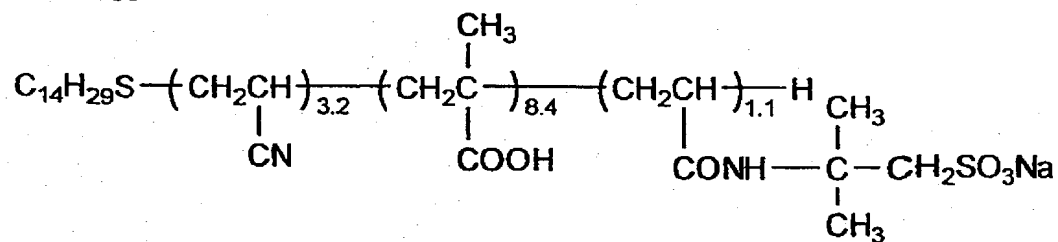
W-81



W-82



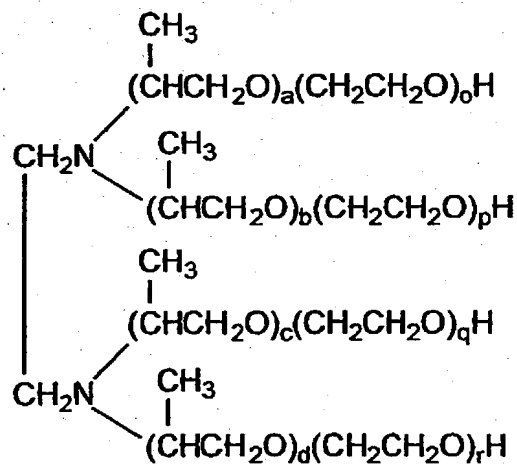
W-83



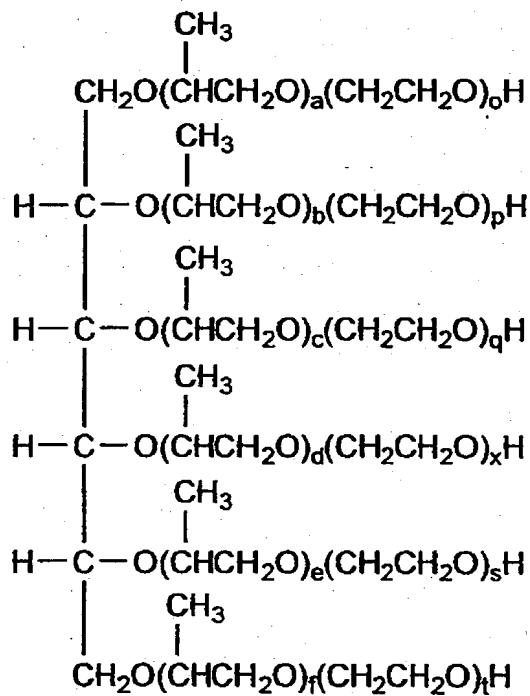
【0136】

【化 56】

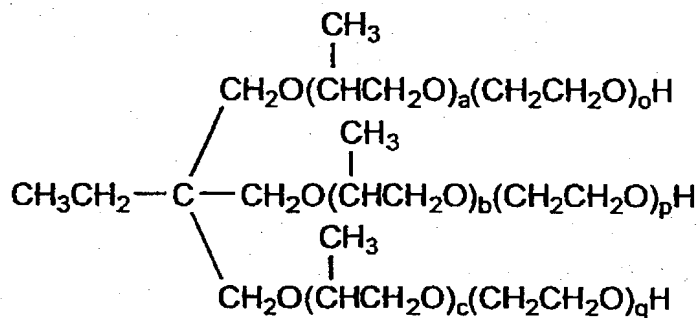
W-84



W-85



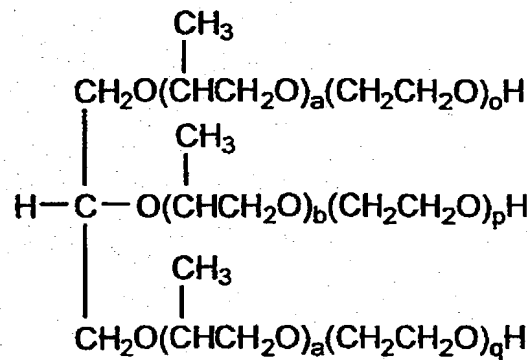
W-86



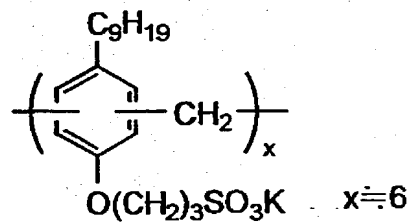
【0137】

【化 5 7】

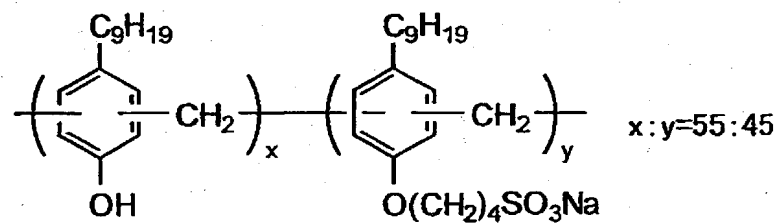
W-87



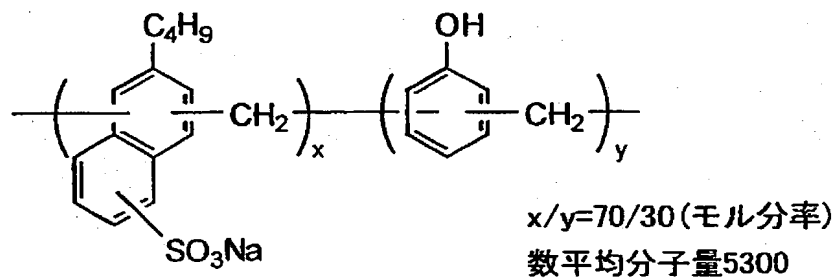
W-88



W-89



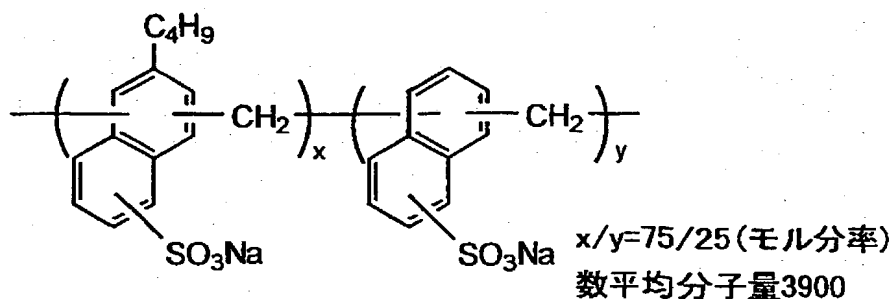
W-90



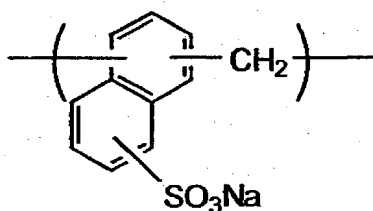
【 0 1 3 8 】

【化 5 8】

W-91



W-92



W-93 カルボキシメチルセルロース

W-94 ポリビニルピロリドン

【0 1 3 9】

固体分散物中の染料の微粒子は、平均粒径 $0.005 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、場合によっては $0.01 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0 1 4 0】

一般式 (A) で表される染料の微 (結晶) 粒子分散物は、染料の色相に応じてハロゲン化銀感光性層、非感光性層のいずれにも用いることができる。非感光性層に含有させる場合、支持体とハロゲン化銀感光性層との間にはアンチハレーション層が、非感光性層が複率層設けられている態様の感光材料、たとえばカラーネガ感光材料などの場合には青感性ハロゲン化銀感光性層と緑感性ハロゲン化銀感光性層との間にはイエローフィルター層が、緑感性ハロゲン化銀感光性層と赤感性ハロゲン化銀感光性層との間にはマゼンタフィルター層が、そして支持体と赤感性ハロゲン化銀感光性層との間にはアンチハレーション層がそれぞれ設けられ、これらの非感光性層に本発明の式 (A) で表される染料の微 (結晶) 粒子分

散物を含有することが好ましい。また、支持体上にこれらのハロゲン化銀感光性層や非感光性層を塗設した面と反対側の支持体上にバック層として上述の式 (A) の染料の微 (結晶) 粒子分散物を含有させた層を設けても良い。

【0141】

本発明においては、非感光性層を上記のような機能層として設ける場合の層 (アンチハレーション層、イエローフィルター層、マゼンタフィルター層など) は、すべて式 (A) で表される染料の微 (結晶) 粒子分散物を含有する層からなることが好ましい。その場合にイエローフィルター層、マゼンタフィルター層などアンチハレーション層とは呼ばない層であっても本発明に用いられる染料がアンチハレーション層に適用されたときと同じ効果を発揮するかぎり、本発明の一態様である。たとえばイエローフィルター層のコロイド銀微粒子を本発明に用いられる消色型染料に置き換えると前記した本発明の効果が得られる。

【0142】

本発明の一般式 (A) で表される染料の微 (結晶) 粒子分散物の感光材料への添加量は、感光材料 1 m^2 当たり $5.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \text{ g}$ の範囲である。好ましくは $5.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \text{ g}$ であり、より好ましくは $5.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \text{ g}$ の範囲である。また、同一層に2種以上の複数の染料を含有してもよく、1種の染料を複数の層に用いても良い。さらに本発明以外の公知の染料を必要に応じて使用することができる。

【0143】

本発明においては、上述の一般式 (A) で表される染料の微 (結晶) 粒子分散物を使用することにより、従来知られている解離したアニオン性染料と反対の荷電を持つ親水性ポリマーを媒染剤として同一層に共存させ、染料分子を固定するいわゆる媒染法や油溶性染料を高沸点有機溶媒を用いて水またはゼラチン溶液に微粒子分散した分散物やラテックス分散した分散物を使用する方法で、染料の固定化が不十分なために生じる染料の他層への拡散によるたとえば写真性に与える減感などの悪影響や脱色性が不十分なために現像処理後に残色として不要吸収が残り面質を低下させる問題が改善される。

【0144】

4. 現像処理

現像処理は、処理の方式や、その方法、条件を問わず、例えば浸漬現像、塗り付け現像、スプレー現像など公知のいずれの方法、方式でも用いることができる。

なかでも感光材料にしみ込むことが可能な量の処理液だけを感光材料に供給して処理する方式は廃液が出ないので好ましい。少量の液を供給する方法として、感光材料を処理液に浸漬したのち、スクイズローラーで余分の処理液を除去する方法がある。この方法としては特開平9-15819号、同9-15820号及び同9-15822号公報に記載されている方法が好ましい。処理液を供給する方法には特に制限はないが、塗り付け処理やスプレー処理を施すことが好ましい。

【0145】

塗り付け処理としては、グラビア塗布、リバース塗布などの塗布現像方式など公知の方法が適用できるが、処理液を担持した媒体を介して感光材料に実質的にしみ込ませるシート処理が好ましい方式の一つである。この方法には特登2655337号に記載の方法を挙げることができる。処理液を担持する媒体には、フェルト、織物、スリットや細孔を有する金属などを用いることができる。この中でも特開平8-290088号、同8-290087号、同9-138493号公報に記載されているスポンジなどによる処理液塗り付けの方法が好ましい。

その他の塗り付け処理の方法には、特開昭59-18153に記載のローラー塗布方法及びアイヤーバー塗布方法、特開昭59-18354に記載の吸水部材を用いて水塗布を行う方法、あるいは特開昭63-144, 354号、同63-144, 355号、同62-38, 460号、特開平3-210, 555号等に記載の装置や水を用いても良い。

【0146】

塗り付け処理は、処理液に粘性を付与しておくのが感光材料に必要な量の処理液を供給できる点で有利な場合が多く、その意味で粘性液塗り付け処理が好ましい態様である。処理液に粘性を付与する粘性剤としては、処理液に溶解しうる有機、無機の高分子材料が用いられる。好ましい粘性付与剤には、ヒドロキシセルロ

ース、セルロースアセテートフタレート、カルボキシエチルセルロースなどの水溶性セルロース誘導体、でんぷんやデキストリン、アルギン酸、ペプチン、多糖類など種々の天然高分子、ガラクトース、サクロース、グルコースなどの糖類、ポリビニルアルコールおよびその部分架橋した重合体、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ブチルメタアクリレートあるいはそれらの共重合体などの水溶性合成ポリマーなどが挙げられる。

【0147】

スプレー処理すなわち噴霧処理は、処理液を感光材料に噴霧することによって処理を行う方法で、処理液の噴霧量を感光材料に実質的にしみ込むことが可能な量だけに調節するのが容易であることが利点である。処理液の噴霧方法、方式、ノズルの数や計上を問わず、また単一の可動ノズルを移動させながら噴霧しても、複数の固定ノズルを用いて噴霧してもよい。また、感光材料を固定してノズルを移動させながら噴霧しても、ノズルを固定して感光材料を移動させながら噴霧してもよい。このなかでも特開平8-123001号、同9-160208号、同9-179272号公報に記載されている処理液を噴射する複数のノズル孔が一定の間隔で感光材料又は処理部材の搬送方向と交差する方向に沿って直線状に並べられたノズルとこのノズルを搬送経路上の感光材料又は処理部材に向かって変移させるアクチュエーターとを有する処理液塗り付け装置によって処理液を噴霧する方法がとくに好ましい。

【0148】

つぎに現像液の構成について説明する。現像処理には、黑白現像及びカラー現像のいずれを用いることも可能であり、目的に応じて好ましい現像液を選択できる。黑白現像液は、現像活性が強いので、現像時間の一層の短縮が可能であること、また非画像部のかぶりを抑制して画像ノイズを低減してカラー画像の彩度を高くすることができること、及び現像液が安定であり、処理汚れが少なくかつ液の管理も容易であることなどの利点を有している。一方、カラー現像液を選択すると、色像によって画像の読み取りが可能となって混色の少ない彩度の高い画像を得ることができる。

【0149】

黒白現像液には、従来知られている現像主薬を用いることができる。現像主薬としては、ジヒドロキシベンゼン類（たとえばヒドロキノン、ヒドロキノンモノスルホネート、カテコール）、3-ピラゾリドン類（たとえば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン）、アミノフェノール類（たとえばN-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-3-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-2-スルホアミノアミノフェノール）、アスコルビン酸やエリソルビン酸及びその異性体や誘導体、後述するカラー現像主薬にも用いるp-フェニレンジアミン類などを、単独もしくは組合せて用いることができる。これらの現像主薬は塩の形で用いる場合は、対塩としては硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの形が用いられる。これらの現像主薬の添加量は、現像液1リットル当り $1 \times 10^{-5} \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましい。

【0150】

黒白現像液には、必要により保恒剤を用いることができる。保恒剤としては亜硫酸塩や重亜硫酸塩が一般的に用いられる。これらの添加量は、 $0.01 \sim 1 \text{ mol/l}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ 。また、アスコルビン酸も有効な保恒剤であり、好ましい添加量は、 $0.01 \text{ mol/l} \sim 0.5 \text{ mol/l}$ である。その他、ヒドロキシルアミン類、糖類、o-ヒドロキシケトン類、ヒドラジン類等も用いることができる。その場合の添加量は 0.1 mol/l 以下である。

【0151】

黒白現像液のpHは8～13が好ましく、最も好ましくはpH9～12である。pHを維持するために各種緩衝剤を用いることができる。好ましい緩衝剤は、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、5-スルホサリチル酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリジン塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、バリン塩、リシン塩等をあげることができる。特に炭酸塩、ホウ酸塩、5-スルホサリチル酸塩の使用が上記pH領域を維持し、かつ、安価であるという点

で好ましい。緩衝剤は、対塩としてNa、Kなどのアルカリ金属やアンモニウム塩の形で用いられる。これらの緩衝剤は単独で使用しても良く、また、2種以上、併用使用しても良い。更に目的のpHを得るのに、酸及び／又はアルカリを添加しても良い。

酸としては無機・有機の水溶性の酸を用いることができる。例えば、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、プロピオン酸、アスコルビン酸等である。また、アルカリとしては各種水酸化物、アンモニウム塩を添加することができる。例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等をあげることができる。

【0152】

黑白現像液には、現像促進剤としてハロゲン化銀溶剤を含有するのが好ましい。例えば、チオシアン塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、2-メチルイミダゾール、特開昭57-63580号記載のチオエーテル系化合物等が好ましい。これらの化合物の添加量は0.005~0.5モル／リットル程度が好ましい。その他、現像促進剤として各種4級アミン類、ポリエチレンオキサイド類、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、1級アミン類、N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン等をあげることができる。

【0153】

本発明の黑白現像工程には現像カブリを防止する目的で種々のカブリ防止剤を添加してもよい。カブリ防止剤としては塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防止剤が好ましい。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、ヒドロキシアザインドリジンの如き含窒素ヘテロ環化合物及び1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾールの如きメルカプト置換ヘテロ環化合物、さらにチオサリチル酸の如きメルカプト置換の芳香族化合物を使用することがで

きる。これらのカブリ防止剤は、処理中にカラー反転感光材料中から溶出し、これらの現像液中に蓄積するものを含む。

これらのうち、沃化物の添加濃度は $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル/リットル程度である。また臭化物もカブリ防止に好ましく、好ましい濃度は 0.001 モル/リットル \sim 0.1 モル/リットル、更に好ましくは 0.01 \sim 0.05 モル/リットル程度である。

【0154】

更に、本発明の黑白現像液には、膨潤抑制剤（例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の無機塩）や、硬水軟化剤を含有させることができる。

硬水軟化剤としては、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸、有機無機ホスホン酸等、各種構造のものを用いることができる。以下に具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ3酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N'-N'-テトラメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸。これらの硬水軟化剤は2種以上併用しても良い。好ましい添加量は 0.1 g \sim 20 g/リットル、より好ましくは、0.5 g \sim 10 g/リットルである。

又、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸ポリアルキレンイミン等の各種界面活性剤を添加しても良い。

【0155】

本発明における現像処理にカラー現像液を用いる場合は、発色現像液が用いられる。発色現像液は、芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用される。p-フェニレンジアミン系化合物の代表例として3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-

エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンおよびこれらの硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩、テトラフェニルホウ酸塩、p-(t-オクチル)ベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの現像主薬は必要により、2種以上併用しても良い。好ましい添加量は0.005モル/リットル～0.1モル/リットル好ましくは0.01モル/リットル～0.05モル/リットル程度である。

【0156】

カラー現像液のpHは8～13の範囲が好ましく、最も好ましくはpH10.0～12.5である。このpHを維持するのに各種緩衝剤が用いられる。

カラー現像液には、黑白現像液の説明で前記した各種の緩衝剤を用いることができる。とくに5-スルホサリチル酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、溶解性、pH10.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響（ステインなど）がなく、安価であるといった利点を有しており、カラー現像液用の緩衝剤として好ましい。

該緩衝剤のカラー現像液への添加量も、黑白現像液の説明で前記した量が適切である。

【0157】

また、カラー現像液には必要に応じて種々の現像促進剤を併用してもよい。

また、現像促進剤としては、米国特許第2648604号、特公昭44-9503号、米国特許第3171247号で代表される各種のピリジニウム化合物やその他のカチオニック化合物、フェノサフラニンのようなカチオン性色素、硝酸タリウムや硝酸カリウムの如き中性塩、特公昭44-9304号、米国特許第2533990号、同第2531832号、同第2950970号、同第2577127号記載のポリエチレングリコールやその誘導体、ポリチオエーテル類などのノニオン性化合物、米国特許第3201242号記載のチオエーテル系化合物を使用してもよい。

【0158】

また、必要に応じてベンジルアルコールやその溶剤であるジエチレングリコー

ル、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等を用いることができる。但し、環境負荷や液の溶解性、タールの発生等を考慮すると、これらの使用は、極力少ない方が好ましい。

【0159】

また、黑白現像液と同様のハロゲン化銀溶剤を含有することもできる。例えば、チオシアン酸塩、2-メチルイミダゾール、特開昭57-63580号記載のチオエーテル系化合物等が挙げられる。

【0160】

カラー現像液にはカブリ防止剤を通常添加するが、これも黑白現像液の説明で述べた説明が当てはまる。

【0161】

本発明に係わる発色現像液には、各種保恒剤を用いることができる。

代表的な保恒剤としては、ヒドロキシルアミン類と亜硫酸塩を用いることができる。これらの添加量は0～0.1モル/リットル程度である。

本発明に用いられるカラー現像液は、前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンに替えて有機保恒剤を含有することがより好ましい場合がある。

【0162】

ここで有機保恒剤とは、カラー感光材料の処理液へ添加することで、芳香族第一級アミンカラー現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指す。即ち、カラー現像主薬の空気などによる酸化を防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でもヒドロキシルアミン誘導体（ヒドロキシルアミンを除く。）、ヒドロキサム酸類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェノール類、 α -ヒドロキシケトン類、 α -アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。特開平1-186939号や同1-187557号に記載されたようなアミン類、特開昭54-3532号記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号等記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて用いても良い。特にトリエタノールアミンの

ようなアルカノールアミン類、N，N－ジエチルヒドロキシルアミンやN，N－ジ（スルホエチル）ヒドロキシルアミンのようなジアルキルヒドロキシルアミン、N，N－ビス（カルボキシメチル）ヒドラジンのようなヒドラジン誘導体（ヒドラジンを除く。）あるいはカテコール－3，5－ジスルホン酸ソーダに代表される芳香族ポリヒドロキシ化合物の添加が好ましい。

【0163】

これらの有機保恒剤の添加量は、好ましくは0.02モル／リットル～0.5モル／リットルより好ましくは0.05モル／リットル～0.2モル／リットル程度であり必要により2種以上併用しても良い。

【0164】

その他、本発明に係わる発色現像液には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールのような有機溶剤；色素形成カプラー；シトラジン酸、J酸、H酸のような競争カプラー；ナトリウムボロンハイドライドのような造核剤；1－フェニル－3－ピラゾリドンのような補助現像薬；黒白現像液の項に記載したキレート剤（硬水軟化剤）及び黒白現像液の項に記載した界面活性剤を含有することができる。

【0165】

現像処理時間は、黒白現像では5秒～10分、好ましくは10秒～2分であり、発色現像では10秒～10分、好ましくは20秒～5分である。処理温度は20°～90℃、好ましくは33°～70℃である。本発明の現像処理は、塗り付け処理や噴霧処理などの使い捨て処理のほかに現像槽を用いる浸漬処理も適用できるが、その補充は減量補充でもオーバーフローを伴う補充でもよい。後者の場合、その補充量は感光材料1m²当り100ml～5000ml、好ましくは200ml～2000ml程度である。

以上で現像処理の説明を終わるが、本発明では画像情報の読み取り精度の向上のために、画像層をハロゲン化銀溶剤含有液（例えば定着液）やカラー現像した場合には銀漂白剤も加えたハロゲン化銀溶剤含有液（例えば漂白定着液）で現像処理済みのフィルムを処理して透明化を行ってから画像読み取りを行ってもよい。

また、現像処理済みフィルムを加熱して画像層中の含有水分を減少させると透明性が増加して画像読み取り精度が向上することも経験されており、したがって画像読み取りに先立って加熱乾燥（加熱する意味は迅速性確保のため）してもよい。また、透明化处理や加熱乾燥処理は、反射光による第一画像情報読み取りと透過光による第二画像情報読み取りの間に行ってもよい。

【0166】

5. 画像の読み取り

反射光による読み取りと透過光による読み取りを各感光層に適用する本発明に含まれる状態について説明する。画像の内容の読み取りは、3感光層の画像情報が読み取れる態様であれば、いずれの形態であってもよいが、その中でも、下記の形態が好ましい。

【0167】

①現像処理を黑白現像で行い、第一画像情報としては感光材料の裏側面から読み取って得られる表面側感光層に記録された画像情報と裏面側から読み取って得られる裏面側感光層に記録された画像情報の2種類の画像情報であり、全感光層に含まれる画像情報を第二画像情報として透過光で同時に読み取る方式。この方式は、感光材料の表面側及び裏面側の感光層に記録された画像情報が反射光による読み取りの精度が高いことを利用したものである。現像処理液が、高活性で安定であり、かつメンテナンスが比較的容易であることも有利である。

【0168】

②上記の読み取り方式で、現像処理をカラー現像液で行う方式。この場合は、第二画像情報の読み取り用のセンサーを、中間感光層に記録された色画像（通常マゼンタ）に合わせて行い、中間感光層画像の画像情報を選択的に抽出できるので各画像情報間の分離がよくなり、彩度の高い画像特性が得られる。

【0169】

③感光材料に施す現像処理がカラー現像処理であり、第一画像情報が、感光材料の表面側又は裏面側感光層のいずれか一方であり、第二画像情報が、感光材料の表面側又は裏面側感光層の他方と、中間感光層に記録された画像から読み取って得られる画像情報である方式。カラー現像液を用いることにより、反射光読み取

リセンサをそれぞれの色画像に合わせることができ、画像情報間の分離性が利点である。

【0170】

④第一画像情報あるいは第二画像情報の読み取りが、複数の感光層の画像情報である場合に、それぞれ同一の画像読み取り装置を反復して用いてもよく、また専用の画像読み取り装置を備えて読み取りを行ってもよい。

【0171】

以下、先の図1に示した第一画像読み取り部112及び第二画像読み取り部114について黑白現像されたフィルムの画像読み取りを例に説明する。第一画像読み取り部112は、反射光を用いた画像スキャナにより画像を読み取るもの（反射型画像読み取り）であり、第二画像読み取り部114は、透過光を用いた画像スキャナにより画像を読み取るもの（透過型画像読み取り）である。反射型画像読み取り及び透過型画像読み取りは、以下の方法で行うことができる。すなわち、受光素子を一次元に並べたラインCCDを使用して現像済みフィルム上の画像を副走査しながら画像の濃度を読み取ってラインCCDにより電気信号に変換するラインCCD-走査方式、及びエリアCCDを使用して二次元のまま画像の濃度を読み取ってエリアCCDからの電氣的走査によって時系列的に並べ替えた電気信号に変換するエリアCCD方式を採用することができる。

【0172】

図2は第一画像情報読み取り部112の概略構成を示している。図2に示されるように、第一画像情報読み取り部112は、フィルムFの裏側（支持体側）及び表側（乳剤側）に光を照射し反射した光を検出することにより、カラー画像を光電的に読み取り可能に構成されており、これにより2種類の画像情報からなる第一画像情報を得る。第一画像情報読み取り部112は、支持体側において、光源11、光源11から発せられてフィルムFの表面で反射した光を反射するミラー12、光量を調整可能な光量調整ユニット14、反射光を光電的に検知するCCDエリアセンサ15、反射光をエリアセンサ上に結像させるレンズ16を有する。また、同様に、乳剤側において、光源81、反射するミラー82、光量調整ユニット84、CCDエリアセンサ85、レンズ86を有する。

【0173】

フィルムFは、一般的なカラーネガフィルムで説明すると、支持体側から赤、緑、青の各色感光性層を備えており、光源11は赤色感光性層を照射し、光源81は青色感光性層を照射する。CCDエリアセンサ15は赤色感光性層の反射光を受け、CCDエリアセンサ85は青色感光性層の反射光を受ける。従って、第一画像情報は、主に赤及び青の画像情報を含む。ここで、「主に」としたのは、反射光には、単色の画像情報のみならず、光強度及び層厚によっては、隣接する層の画像情報を含む場合があるからである。

【0174】

第一画像情報読み取り部112で得られた第一画像情報は、図1に示した画像処理部120に供給される。画像処理部120は、第一画像情報の一方をデジタル変換する画像処理部120a、他方をデジタル変換する画像処理部120b及び後述する第二画像情報をデジタル信号に変換する画像処理部120cで構成される。画像処理部120aは、CCDエリアセンサ15により光電的に検出し、生成された画像信号を増幅する増幅器17、画像信号をデジタル化するA/D変換器18、A/D変換器18によりデジタル化された信号に対して、画素毎に感度のバラツキや暗電流の補正処理を施すCCD補正手段19、画像データを濃度データに変換するログ変換器20、インターフェース21を有しており、CPU26により制御される。画像処理部120bも、同様に、CCDエリアセンサ85により光電的に検出し、生成された画像信号を増幅する増幅器87、A/D変換器88、CCD補正手段89、ログ変換器90、インターフェース91を有しており、CPU96により制御される。画像処理部120bも画像処理部120aと同様に制御される。

【0175】

フィルムFの表裏面側から画像情報を読み取る場合、光源11と光源81とが交互に点灯するように制御され、フィルムFの裏側及び表側に交互に光を照射する。CCDエリアセンサ15、85は、光源11、81の点灯に同期して作動し、かつ反対側の光源の光を受光しないように作動する。

【0176】

なお、図示例では、光源11、81及びCCDエリアセンサ15、85はそれぞれ同一位置にあるフィルムFの画像を読み取るように配置されているが、それぞれ異なる位置（例えば、1コマ分ずれた位置）にあるフィルムFの画像を読み取るようにしても良い。すなわち、光源11、81の照射位置を異ならせ、照射位置の異なるフィルムFを撮像するようにCCDエリアセンサ15、85の焦点位置を異ならせる。

【0177】

また、光源11、81の波長をそれぞれ異ならせ、CCDエリアセンサ15、85を、対応する光源の波長に感応するようにしても良い。この場合、CCDエリアセンサが反対側の光を感応することがないため、光源11、81を同時に点灯させてフィルムFを撮像することが可能となる。

【0178】

図3は第二画像情報読み取り部114の概略構成を示している。図4に示すように、第二画像情報読み取り部114は、フィルムFに光を照射してフィルムを透過した光を検出することにより、カラー画像を光電的に読み取り可能に構成されており、フィルムFの表側に配置された光源31、光源31から発せられてフィルムFを透過した光を反射する反射ミラー32、光量を調整可能な光量調整ユニット34、透過光を光電的に検知するCCDエリアセンサ35、透過光をエリアセンサ上に結像させるレンズ36を有する。なお、光源31をフィルムFの裏側に配置し、裏側から透過した光を検出するようにしても良い。光源31の照射光はフィルムFを透過し、CCDエリアセンサ35は各色感光性層の透過光を受ける。従って、第二画像情報には、赤、緑、青の画像情報が重畳されている。

【0179】

第二画像情報読み取り部114で得られた第二画像情報は、画像処理部120cに供給される。画像処理部120cは、CCDエリアセンサ35により光電的に検出され、生成された画像信号を増幅する増幅器37、画像信号をデジタル化するA/D変換器38、A/D変換器38によりデジタル化された信号に対して、画素毎に感度のバラツキや暗電流の補正処理を施すCCD補正手段39、画像データを濃度データに変換するログ変換器40、インターフェース41を有して

おり、CPU 4 6により制御される。

【0 1 8 0】

第一及び第二画像情報読み取り部 1 1 2、1 1 4において、フィルム F はフィルム面が光軸と直交するように搬送され、所定の位置で停止し、コマ画像が読み取られると画像コマピッチ分搬送される。

【0 1 8 1】

第一及び第二画像情報読み取り部 1 1 2、1 1 4におけるエリア CCD は、光を検出する複数の画素がフィルム F の長手方向及び幅方向に沿って平面的に並べられており、全画素が受光した光に応じて電荷を蓄積する機能を有しており、コマ画像（2 次元）を電氣的に読み取ることができる。なお、今までエリア CCD での説明を中心に行ってきたが、エリア CCD の部分をエリア CCD の代わりにライン CCD を用いることができる。ライン CCD を用いるときは、フィルム F を画像コマピッチで搬送する必要はなく、連続的に搬送しても良い。ライン CCD は、光を検出する複数の画素がフィルム F の幅方向に沿って直線的に並べられており、線画素が受光した光に応じて電荷を蓄積する機能を有しており、ライン画像（1 次元）を電氣的に読み取る。

【0 1 8 2】

第一及び第二画像情報読み取り部 1 1 2、1 1 4において適用可能な光源としては、タングステン、蛍光灯、発光ダイオード、レーザ光が挙げられが、特に、赤外線光源（波長：8 0 0 n m ～ 1 2 0 0 n m、好ましくは 8 5 0 n m ～ 1 1 0 0 n m）が好ましい。これは、本発明のフィルムが赤外線吸収色素を有する中間層を備えているためであり、反射光により画像情報を読み取る場合は、赤外線吸収作用によりバックグラウンドノイズが除去されるので、画像識別精度が向上し、また透過光により画像情報を読み取る場合は、光源の波長を赤外線吸収色素の光吸収領域よりも長波長領域に設定することにより、赤外線色素の吸収を排除できるので、画像読み取り精度が向上する。

【0 1 8 3】

第一及び第二画像情報読み取り部 1 1 2、1 1 4で読み取られた第一及び第二画像情報は、画像生成部 6 0に入力される。

【0184】

図4は画像生成部60の構成を示しており、第一画像情報を記憶するメモリ61、62、第二画像情報を記憶するメモリ63、第一画像情報が含む赤、青の画像情報及び第二画像情報が含む赤、緑、青の画像情報を公知の線形変換により所定係数で重み付けする線形変換部64、重み付けされた結果に基づいて加算処理し、赤、緑、青の単色の画像情報を分離導出する加算部65を有する。画像生成部60で得られた各色のデジタル画像データは、デジタル画像処理部70へ出力される。

【0185】

図5はデジタル画像処理部70の概略構成を示している。デジタル画像処理部70は、デジタルカメラ71等の撮影により得られた画像データが入力可能であり、透過原稿、反射原稿等をスキャナ72で読み取ることで得られた画像データ、コンピュータ等で生成された後、記録媒体に記憶されることによりフロッピディスクドライブ73、MOドライブ又はCDドライブ74を介して入力される画像データ及びモデム75を介して通信によって入力される画像データ（画像ファイルデータ）等の読み込みも可能となっている。

【0186】

デジタル画像処理部70は、入力されたデジタル画像データをメモリ76に記憶し、色階調処理部77、ハイパー処理部78、ハイパーシャープネス処理部79等で各種の補正等の画像処理を行って、記録用画像データとして図示しないプリンターへ出力する。この画像操作によって現像されたオリジナル画像や、読み取った画像の画質が劣る場合でも、階調や彩度の画像修正が施される。また、デジタル画像処理部70は、デジタル画像処理を行った画像データを画像ファイルデータとして記憶媒体（例えば、FD、MO、CD）に記憶して外部へ出力したり、通信回線を介して外部へ出力することも可能となっている。

【0187】

さらに、入力装置としてキーボード70K及びモニタ70Mを備えており、モニタ70Mの表示を見ながら、キーボード70Kのキー操作によって画像の取り込み、種々の画像処理が可能となっている。

【 0 1 8 8 】

なお、上述の画像読み取りは、第一画像情報読み取り部 1 1 2 において表裏側から 2 回の読み取り、及び第二画像情報読み取り部 1 1 4 において 1 回の読み取りによりフィルム F の画像読み取りを行う場合について説明した。この方法は、上述した黑白現像されたフィルムの画像読み取りに限らず、カラー現像されたフィルムの両方に適用できる。

【 0 1 8 9 】

しかし、特にカラー現像されたフィルムの画像を読み取る場合は、第二画像情報読み取り部 1 1 4 において、所望色の感光性層の濃度情報を得るように光源 3 1 の波長を制御することにより、中間性層に記録された色画像を選択的に抽出することができる。

さらに、カラー現像されたフィルムの画像を読み取る場合において、1 回の反射読み取りによりフィルムの表裏何れか一方の画像情報を得、所望色の感光性層の濃度情報を得るように光源 3 1 の波長を制御することにより 2 回の透過読み取りによりフィルムの残りの他方及び中間性層の画像情報を得るようにしても良い。

【 0 1 9 0 】

この場合、第一画像情報読み取り部 1 1 2 において、フィルム F の支持体側にある赤の感光層が担持する画像情報を読み取った場合は、第二画像情報読み取り部 1 1 4 において、1 回目は表側に位置する青の感光層に担持された画像情報を読み取るように光源の波長を設定し、2 回目は中間に位置する緑の感光層に担持された画像情報を読み取るように光源の波長を設定する。従って、第一画像情報は赤の画像情報を含み、第二画像情報は青及び緑の画像情報を含む。

又は、第一画像情報読み取り部 1 1 2 において、フィルム F の表側にある青の感光層が担持する画像情報を読み取った場合は、第二画像情報読み取り部 1 1 4 において、1 回目は支持体側に位置する赤の感光層に担持された画像情報を読み取るように光源の波長を設定し、2 回目は中間に位置する緑の感光層に担持された画像情報を読み取るように光源の波長を設定する。従って、第一画像情報は青の画像情報を含み、第二画像情報は赤及び緑の画像情報を含む。

【 0 1 9 1 】

6. 本発明に用いる感光材料及びそれに関連する補足説明

(1) 感光材料

本発明に用いる感光材料は、発明の目的と背景に関連して前記したように写真市場で凡用されている撮影用カラー写真感光材料であり、この感光材料は支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられている。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、D I R化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【 0 1 9 2 】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層 (BL) / 高感度青感光性層 (BH) / 高感度緑感光性層 (GH) / 低感度緑感光性層 (GL) / 高感度赤感光性層 (RH) / 低感度赤感光性層 (RL) の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。

また特公昭 55-34932 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GH / RH / GL / RL の順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GL / RL / GH / RH の順に配列することもできる。

【0193】

また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

また、赤外線吸収色素を含有する中間層は、青感光層群と緑感光層群の間又は緑感光層群と赤感光層群の間、あるいはその両方に設けることが好ましいが、これらに限定されることはない。

消色型染料を含有するハレーション防止層は、支持体の感光層側下塗り層とハロゲン化銀乳剤層のもっとも支持体に近い層（通常赤感光層）の間に設けることが好ましいが、これに限定されることなく、たとえば乳剤層と反対側の支持体表面に設けてもよい。

【0194】

色再現性を改良するために、US 4,663,271、同 4,705,744、同 4,707,436、特開昭62-160448、同63-89850の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層（CL）を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0195】

本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0196】

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約 $0.2\mu\text{m}$ 以下の微粒子でも投影面積直径が約 $10\mu\text{m}$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0197】

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと略す）No.17643（1978年12月）、22～23頁、“I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)”、および同No.18716（1979年11月）、648頁、同No.307105（1989年11月）、863～865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊（P.Glafkides, Chimie et Phisique Photographiques, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966）、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964）などに記載された方法を用いて調製することができる。

US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。

【0198】

また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Gutoff, Photographic Science and Engineering）、第14巻 248～257頁（1970年）；US 4,434,226、同 4,414,310、同 4,433,048、同 4,439,520およびGB 2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【 0 1 9 9 】

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 63-264740 に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭 59-133542 に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3 ～40nm が好ましく、5 ～20nm が特に好ましい。

【 0 2 0 0 】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用する添加剤は R D No. 17643、同 No. 18716 および同 No. 307105 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明に用いるカラー写真感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも 1 つの特性の異なる 2 種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

US 4,082,553 に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭 59-214852 に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭 59-214852 に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては 0.01 ～ 0.75 μm 、特に 0.05 ～ 0.6 μm が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも 95% が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【 0 2 0 1 】

カラー感光材料には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が 0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を 0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が 0.01～0.5 μm が好ましく、0.02～0.2 μm がより好ましい。

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0202】

本発明に用いるカラー感光材料の塗布銀量は、6.0g/ m^2 以下が好ましく、4.5g/ m^2 以下が最も好ましい。

カラー感光材料に使用できる写真用添加剤も RD に記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0203】

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23 頁	648 頁右欄	866 頁
2. 感度上昇剤		648 頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24 頁	648 頁右欄 ～649 頁右欄	866 ～868 頁
4. 増白剤	24 頁	647 頁右欄	868 頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外	25 ～26 頁	649 頁右欄 ～650 頁左欄	873 頁

線吸収剤

- | | | | |
|----------|-------|---------|------------|
| 6. バインダー | 2 6 頁 | 651 頁左欄 | 873 ～874 頁 |
| 7. 可塑剤、 | 2 7 頁 | 650 頁右欄 | 876 頁 |

潤滑剤

- | | | | |
|----------|----------|---------|------------|
| 8. 塗布助剤、 | 26 ～27 頁 | 650 頁右欄 | 875 ～876 頁 |
|----------|----------|---------|------------|

表面活性剤

- | | | | |
|----------|-------|---------|------------|
| 9. スタチック | 2 7 頁 | 650 頁右欄 | 876 ～877 頁 |
|----------|-------|---------|------------|

防止剤

- | | | | |
|----------|--|--|-------------|
| 10. マット剤 | | | 878 ～879 頁。 |
|----------|--|--|-------------|

【 0 2 0 4 】

カラー感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー： EP 502,424A の式(I), (II)で表わされるカプラー； EP 513,496A の式(1), (2) で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）； EP 568,037Aのクレーム 1 の式(I) で表わされるカプラー； US 5,066,576のカラム 1 の45～55行の一般式(I) で表わされるカプラー； 特開平4-274425の段落0008の一般式(I) で表わされるカプラー； EP 498,381A1の40頁のクレーム 1 に記載のカプラー（特に18頁のD-35）； EP 447,969A1 の 4 頁の式(Y) で表わされるカプラー（特にY-1(17頁), Y-54(41 頁))； US 4,476,219のカラム 7 の36～58行の式(II)～(IV)で表わされるカプラー（特にII-17,19(カラム17), II-24(カラム19))。

【 0 2 0 5 】

マゼンタカプラー： 特開平3-39737(L-57(11 頁右下), L-68(12 頁右下), L-77(13 頁右下)； EP 456,257 の A-4 -63(134頁), A-4 -73,-75(139頁)； EP 486,965 のM-4,-6(26 頁), M-7(27頁)； EP 571,959AのM-45(19 頁)；特開平5-204106の(M-1)(6 頁)；特開平4-362631の段落0237のM-22。

シアンカプラー： 特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14 ～16頁)； 特開平4-43345 のC-7,10(35 頁),34,35(37頁), (I-1), (I-17)(42 ～43頁)； 特開平6-67385 の請求項 1 の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

【 0 2 0 6 】

ポリマーカプラー：特開平2-44345 のP-1,P-5(11頁)。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE 3,234,533に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1の5 頁に記載の式(CI),(CII),(CIII),(CIV) で表わされるイエローカラードシアンカプラー (特に84頁のYC-86)、該EPに記載のイエローカラードマゼンタカプラーExM-7(202 頁)、EX-1(249 頁)、EX-7(251 頁)、US 4,833,069に記載のマゼンタカラードシアンカプラーCC-9 (カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)、W092/11575のクレーム1の式(A) で表わされる無色のマスキングカプラー (特に36～45頁の例示化合物) が好ましい。

【 0 2 0 7 】

写真性有用基を放出するカプラーとしては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP 378,236A1の11頁に記載の式(I),(II),(III),(IV) で表わされる化合物 (特にT-101(30頁),T-104(31頁),T-113(36頁),T-131(45頁),T-144(51 頁),T-158(58頁))、EP 436,938A2の 7頁に記載の式(I) で表わされる化合物 (特にD-49(51 頁))、EP 568,037A の式(1) で表わされる化合物 (特に(23)(11 頁))、EP 440,195A2の5 ～6 頁に記載の式(I),(II),(III)で表わされる化合物 (特に29頁のI-(1))；漂白促進剤放出化合物：EP 310,125A2の5 頁の式(I),(I')で表わされる化合物 (特に61頁の(60),(61)) 及び特開平6-59411 の請求項1の式(I) で表わされる化合物 (特に(7)(7 頁))；リガンド放出化合物：US 4,555,478のクレーム1に記載のLIG-X で表わされる化合物 (特にカラム12の21～41行目の化合物)；ロイコ色素放出化合物：US 4,749,641のカラム3～8の化合物1～6；蛍光色素放出化合物：US 4,774,181のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物 (特にカラム7～10の化合物1～11)；現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3) で表わされる化合物 (特にカラム25の(I-22)) 及びEP 450,637A2の75頁36～38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US 4,857,447のクレーム1の式(I) で表わされる化合物 (特にカラム25～36のY-1 ～Y-19)。

【 0 2 0 8 】

カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272 のP-3,5,16,19,25,30,42,49,54,55,66,81,85,86,93(140～144 頁)；油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：US 4,199,363に記載のラテックス；現像主薬酸化体スカベンジャー：US 4,978,606のカラム2の54～62行の式(I) で表わされる化合物（特にI-, (1), (2), (6), (12)（カラム4～5）、US 4,923,787のカラム2の5～10行の式（特に化合物1（カラム3））；ステイン防止剤：EP 298321Aの4頁30～33行の式(I) ～(III),特にI-47,72,III-1,27(24～48頁)；褪色防止剤：EP 298321AのA-6,7,20,21,23,24,25,26,30,37,40,42,48,63,90,92,94,164(69～118 頁), US5,122,444のカラム25～38のII-1～III-23, 特にIII-10, EP 471347Aの8～12頁のI-1～III-4,特にII-2, US 5,139,931のカラム32～40のA-1～48, 特にA-39,42；発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材：EP 411324Aの5～24頁のI-1～II-15,特にI-46；ホルマリンスカベンジャー：EP 477932Aの24～29頁のSCV-1～28, 特にSCV-8；硬膜剤：特開平1-214845の17頁のH-1,4,6,8,14, US 4,618,573のカラム13～23の式(VII) ～(XII) で表わされる化合物(H-1～54),特開平2-214852の8頁右下の式(6) で表わされる化合物(H-1～76),特にH-14, US 3,325,287のクレーム1に記載の化合物；現像抑制剤プレカーサー：特開昭62-168139 のP-24,37,39(6～7 頁)；US 5,019,492 のクレーム1に記載の化合物, 特にカラム7の28,29；防腐剤、防黴剤：US 4,923,790のカラム3～15のI-1～III-43, 特にII-1,9,10,18,III-25；安定剤、かぶり防止剤：US 4,923,793のカラム6～16のI-1～(14), 特にI-1,60,(2),(13), US 4,952,483 のカラム25～32の化合物1～65, 特に36；化学増感剤：トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平5-40324 の化合物50；染料：特開平3-156450の15～18頁のa-1～b-20, 特にa-1,12,18,27,35,36,b-5,27～29頁のV-1～23, 特にV-1, EP 445627A の33～55頁のF-I-1～F-II-43,特にF-I-11,F-II-8, EP 457153A の17～28頁のIII-1～36, 特にIII-1,3, WO 88/04794の8～26のDye-1～124 の微結晶分散体, EP 319999Aの6～11頁の化合物1～22, 特に化合物1, EP 519306A の式(1) ないし(3) で表わされる化合物D-1～87(3～28頁),US 4,268,622の式(I) で表わされる化合物1～22(カラム3～10), US 4,923,788 の式(I) で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)；UV吸収剤

：特開昭46-3335 の式(1) で表わされる化合物(18b) ～(18r), 101 ～427(6～9 頁), EP 520938A の式(I) で表わされる化合物(3) ～(66)(10～44頁) 及び式(III) で表わされる化合物HBT-1 ～10(14 頁), EP 521823A の式(1) で表わされる化合物(1) ～(31) (コラム2～9)。

【0209】

本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーポジフィルムのような種々のカラー感光材料に適用することができるが、特に一般用カラーネガフィルムへの適用が発明の目的に適っている。また、特公平2-32615、実公平3-39784 に記載されているレンズ付きフィルムユニットへの適用も同様に好適である。

【0210】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD.No.17643 の28頁、同No.18716の 647頁右欄から 648頁左欄、および同No.307105 の 879頁に記載されている。

【0211】

本発明に用いる感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で 30°C 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚がその $1/2$ に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 25°C 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A.Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr.Sci.Eng.), 19巻、2, 124～129 頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式： $(\text{最大膨潤膜厚}-\text{膜厚})/\text{膜厚}$ により計算できる。

【0212】

本発明に用いるカラー感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は $150 \sim 500\%$ が好ましい。

【0213】

本発明に用いるカラー感光材料には、磁気記録層を有していることが多い。

磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。

磁気記録層や他のバック層には、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよい。それには非球形無機粒子を加えるのが好ましく、好適な粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130に記載されている。

【0214】

次にカラー感光材料のセルローストリアセテート及びポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含めた詳細に

については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。

ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-, 1, 5-, 1, 4-, 及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン 2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約 5,000ないし 200,000である。本発明のポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

ポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し(例えば酸化錫や酸化アンチモン等の導電性無機微粒子を塗布する)、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後(帯電防止剤、滑り剤等)、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0215】

本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、下塗り層を施したのち、あるいは直接に表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。二酸化珪素、二酸化チタン、アルミナなどの無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（ $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ ）をマット剤として含有させてもよい。

また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

【0216】

帯電防止剤として最も好ましいものは、酸化亜鉛、二酸化珪素、二酸化チタン、アルミナ、酸化インジウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化マンガン、酸化バナジウムの中から選ばれた少なくとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物（Sb, P, B, In, S, Si, C など）の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては、 $5 \sim 500 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく特に好ましくは $10 \sim 350 \text{mg}/\text{m}^2$ である。

導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、より好ましくは $1/100 \sim 100/5$ である。

【0217】

カラー感光材料には滑り性があることが好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径 5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す(25℃、60%RH)。この評価において相手材を感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。

使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0218】

カラー感光材料にはマット剤が有ることが好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸 = 9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては $0.8 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の $0.9 \sim 1.1$ 倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又マット性を高めるために $0.8 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート($0.2 \mu\text{m}$)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸 = 9/1(モル比)、 $0.3 \mu\text{m}$)、ポリスチレン粒子($0.25 \mu\text{m}$)、コロイダルシリカ($0.03 \mu\text{m}$)が挙げられる。

【0219】

次に本発明で用いられるカラー感光材料のフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537、同1-312538に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在 135サイズのままでもよいし、カメラの小型化には、現在の 135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、 30cm^3 以下好ましくは 25cm^3 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g~15gが好ましい。

更にパトローネは、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同 5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

【0220】

カラー感光材料の現像処理については前記したが、そのほか上記のRD.No.17643の28~29頁、同No.18716の651左欄~右欄、および同No.307105の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0221】

本発明においては、脱銀処理は不要であるが、現像済みのフィルムを保存したいときには、第二画像読み取りののち通常の脱銀及び水洗又は安定化処理を行うことによって現像済みのカラーネガフィルムを得ることができる。

脱銀処理は、漂白液と定着液、又は漂白定着液によって行われる。漂白能を有す

る処理液（漂白液又は漂白定着液）には、特開平4-125558の第4頁左下欄16行～第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694、同5-173312に記載のものが好ましく、特に1,3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

【0222】

また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP 588,289、同 591,934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1Lあたり0.05～0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1モル～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1Lあたり0.2モル～1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～0.8モルを含有させることが好ましい。

【0223】

その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、R D No.17129、US 3,893,858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

またp-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

【0224】

漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504,609、同 519,190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

【0225】

また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。

本発明に用いられる処理剤としては、発明協会公開技報、公技番号94-4992の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、上記公開技報の第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセサーが好ましい。

本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0226】

本発明に使用される現像剤及び必要によって用いる脱銀用と安定化用の処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

【0227】

これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合

材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は $500\sim 1500\mu\text{m}$ の厚さで、容器に使用され、酸素透過性を $200\text{ mL}/\text{m}^2\cdot 24\text{hrs}\cdot \text{H}^{\circ}\text{S}$ 以下にすることが好ましい。

【0228】

本発明に用いるカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APS システムという）用ネガフィルムとしても好適であり、フィルムをAPS システムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPS システム用カートリッジフィルムは、APS システム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、レンズ付きフィルムにも好適である。

【0229】

これらのシステムとしては、富士フィルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フィルムデジタルラボシステム、フロンティアが好ましい。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサー SP-1000 及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000W が用いられる。

【0230】

APS システムは、デジタルイメージワークステーションにより画像を広範囲に利用することもできる。例えば、デジタルイメージワークステーションに現像済みAPS システムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターやレーザー露光熱現像転写方式によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、このワークステーション装置は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもで

きる。

【 0 2 3 1 】

一方、家庭では、現像済みAPS システムカートリッジフィルムをフォトプレイヤーに装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、フォトスキャナーに装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zip ディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。

【 0 2 3 2 】

【実施例】

以下に、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

1. カラーネガフィルム試料の作成

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料 1 0 1 を作製した。

(感光層組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー	U V : 紫外線吸収剤
E x M : マゼンタカプラー	H B S : 高沸点有機溶剤
E x Y : イエローカプラー	H : ゼラチン硬化剤
E x S : 増感色素	

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀 1 モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【 0 2 3 3 】

(試料 1 0 1)

第 1 層 (第 1 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0. 1 5 5
沃臭化銀乳剤 P	銀	0. 0 1
ゼラチン		0. 8 7
E x C - 1		0. 0 0 2
E x C - 3		0. 0 0 2
C p d - 2		0. 0 0 1
H B S - 1		0. 0 0 4
H B S - 2		0. 0 0 2

第 2 層 (第 2 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0. 0 6 6
ゼラチン		0. 4 0 7
E x M - 1		0. 0 5 0
E x F - 1		$2. 0 \times 10^{-3}$
H B S - 1		0. 0 7 4
固体分散色素 E x F - 2		0. 0 1 5
固体分散色素 E x F - 3		0. 0 2 0

第 3 層 (中間層)

沃臭化銀乳剤 O		0. 0 2 0
E x C - 2		0. 0 2 2
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 0 8 5
ゼラチン		0. 2 9 4

【 0 2 3 4 】

第 4 層 (低感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 A	銀	0. 3 2 3
E x S - 1		$5. 5 \times 10^{-4}$
E x S - 2		$1. 0 \times 10^{-5}$
E x S - 3		$2. 4 \times 10^{-4}$

ExC-1	0.109
ExC-3	0.044
ExC-4	0.072
ExC-5	0.011
ExC-6	0.003
Cpd-2	0.025
Cpd-4	0.025
HB S-1	0.17
ゼラチン	0.80

第5層(中感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤B	銀	0.28
沃臭化銀乳剤C	銀	0.54
ExS-1		5.0×10^{-4}
ExS-2		1.0×10^{-5}
ExS-3		2.0×10^{-4}
ExC-1		0.14
ExC-2		0.026
ExC-3		0.020
ExC-4		0.12
ExC-5		0.016
ExC-6		0.007
Cpd-2		0.036
Cpd-4		0.028
HB S-1		0.16
ゼラチン		1.18

第6層(高感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤D	銀	1.47
ExS-1		3.7×10^{-4}
ExS-2		1×10^{-5}

ExS-3	1.8×10^{-4}
ExC-1	0.18
ExC-3	0.07
ExC-6	0.029
ExC-7	0.010
ExY-5	0.008
Cpd-2	0.046
Cpd-4	0.077
HB S-1	0.25
HB S-2	0.12
ゼラチン	2.12

【0235】

第7層（中間層）

Cpd-1	0.089
固体分散色素ExF-4	0.030
HB S-1	0.050
ポリエチルアクリレートラテックス	0.83
ゼラチン	0.84

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

沃臭化銀乳剤E	銀	0.560
ExS-6		1.7×10^{-6}
ExS-10		4.6×10^{-4}
Cpd-4		0.030
ExM-2		0.096
ExM-3		0.028
ExY-1		0.031
HB S-1		0.085
HB S-3		0.003
ゼラチン		0.58

【0236】

第9層（低感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤F	銀	0.39
沃臭化銀乳剤G	銀	0.28
沃臭化銀乳剤H	銀	0.35
ExS-4		2.4×10^{-5}
ExS-5		1.0×10^{-4}
ExS-6		3.9×10^{-4}
ExS-7		7.7×10^{-5}
ExS-8		3.3×10^{-4}
ExM-2		0.36
ExM-3		0.045
HB S-1		0.28
HB S-3		0.01
HSB-4		0.27
ゼラチン		1.39

第10層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤I	銀	0.45
ExS-4		5.3×10^{-5}
ExS-7		1.5×10^{-4}
ExS-8		6.3×10^{-4}
ExC-6		0.009
ExM-2		0.031
ExM-3		0.029
ExY-1		0.006
ExM-4		0.028
HB S-1		0.064
HB S-3		2.1×10^{-3}
ゼラチン		0.44

第11層(高感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤I	銀	0.19
沃臭化銀乳剤J	銀	0.80
ExS-4		4.1×10^{-5}
ExS-7		1.1×10^{-4}
ExS-8		4.9×10^{-4}
ExC-6		0.004
ExM-1		0.016
ExM-3		0.036
ExM-4		0.020
ExM-5		0.004
ExY-5		0.003
ExM-2		0.013
Cpd-3		0.004
Cpd-4		0.007
HB S-1		0.18
ポリエチルアクリレートラテックス		0.099
ゼラチン		1.11

【0237】

第12層(イエローフィルター層)

黄色コロイド銀	銀	0.047
Cpd-1		0.16
固体分散色素ExF-5		0.020
固体分散色素ExF-6		0.020
油溶性色素ExF-7		0.010
HB S-1		0.082
ゼラチン		1.057

【0238】

第13層(低感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤K	銀	0. 1 8
沃臭化銀乳剤L	銀	0. 2 0
沃臭化銀乳剤M	銀	0. 0 7
Ex S-9		$4. 4 \times 10^{-4}$
Ex S-10		$4. 0 \times 10^{-4}$
Ex C-1		0. 0 4 1
Ex C-8		0. 0 1 2
Ex Y-1		0. 0 3 5
Ex Y-2		0. 7 1
Ex Y-3		0. 1 0
Ex Y-4		0. 0 0 5
Cp d-2		0. 1 0
Cp d-3		$4. 0 \times 10^{-3}$
HB S-1		0. 2 4
ゼラチン		1. 4 1

第14層(高感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤N	銀	0. 7 5
Ex S-9		$3. 6 \times 10^{-4}$
Ex C-1		0. 0 1 3
Ex Y-2		0. 3 1
Ex Y-3		0. 0 5
Ex Y-6		0. 0 6 2
Cp d-2		0. 0 7 5
Cp d-3		$1. 0 \times 10^{-3}$
HB S-1		0. 1 0
ゼラチン		0. 9 1

【0239】

第15層(第1保護層)

沃臭化銀乳剤O	銀	0. 3 0
---------	---	--------

UV-1	0.21
UV-2	0.13
UV-3	0.20
UV-4	0.025
F-18	0.009
HBS-1	0.12
HBS-4	5.0×10^{-2}
ゼラチン	2.3

第16層(第2保護層)

H-1	0.40
B-1 (直径1.7 μ m)	5.0×10^{-2}
B-2 (直径1.7 μ m)	0.15
B-3	0.05
S-1	0.20
ゼラチン	0.75

【0240】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-5、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。また、第8層の塗布液にハロゲン化銀1モル当たり 8.5×10^{-3} グラム、第11層に 7.9×10^{-3} グラムのカルシウムを硝酸カルシウム水溶液で添加し、試料を作製した。

【0241】

上記に略号で示した乳剤のAgI含量及び粒子サイズ、表面ヨード含有率等を下記表1に示す。表面ヨード含有率はXPSにより下記の如く調べることができる。試料を 1×10^{-6} Paより低圧の真空中で -115°C まで冷却し、プローブX線としてMgK α をX線源電圧8kV、X線電流20mAで照射し、Ag3d5/2、Br3d、I3d5/2電子について測定し、測定されたピークの積分強度を感度因子で補正し、これらの強度比から表面のヨード含有率を求めた。

【0242】

【表1】

表 1

乳剤名	平均ヨード含有量 (mol%)	粒子間ヨード分布にかかると変動係数	平均粒径 (球相当径 ; μm)	球相当径の変動係数 (%)	投影面径 (円相当径 ; μm)	直径/厚み比	表面ヨード含有率 (mol%)	粒子形状
乳剤A	3.9	20	0.37	19	0.40	2.7	2.3	平板状粒子
B	5.1	17	0.52	21	0.67	5.2	3.5	平板状粒子
C	7.0	18	0.86	22	1.27	5.9	5.2	平板状粒子
D	4.2	17	1.00	18	1.53	6.5	2.8	平板状粒子
E	7.2	22	0.87	22	1.27	5.7	5.3	平板状粒子
F	2.6	18	0.28	19	0.28	1.3	1.7	平板状粒子
G	4.0	17	0.43	19	0.58	3.3	2.3	平板状粒子
H	5.3	18	0.52	17	0.79	6.5	4.7	平板状粒子
I	5.5	16	0.73	15	1.03	5.5	3.1	平板状粒子
J	7.2	19	0.93	18	1.45	5.5	5.4	平板状粒子
K	1.7	18	0.40	16	0.52	6.0	2.1	平板状粒子
L	8.7	22	0.64	18	0.86	6.3	5.8	平板状粒子
M	7.0	20	0.51	19	0.82	5.0	4.9	平板状粒子
N	6.5	22	1.07	24	1.52	7.3	3.2	平板状粒子
O	1.0	—	0.07	—	0.07	1.0	—	均一構造
P	0.9	—	0.07	—	0.07	1.0	—	均一構造

【0243】

表1において、

(1) 乳剤L~Oは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

【0244】

(2) 乳剤A～Oは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

【0245】

(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

【0246】

(4) 平板状粒子には特開平3-237450号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

【0247】

有機固体分散色素の分散物の調製

下記、E x F-2を次の方法で分散した。即ち、水21.7ミリリットル及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3ミリリットル並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル（重合度10）0.5gとを700ミリリットルのポットミルに入れ、色素E x F-2を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ（直径1mm）500ミリリットルを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のBO型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gに添加し、ビーズを濾過して除き、色素のゼラチン分散物を得た。色素微粒子の平均粒径は0.44 μ mであった。

【0248】

同様にして、E x F-3、E x F-4及びE x F-6の固体分散物を得た。色素微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.24 μ m、0.45 μ m、0.52 μ mであった。E x F-5は欧州特許出願公開（EP）第549,489A号明細書の実施例1に記載の微小析出（Microprecipitation）分散方法により分散した。平均粒径は0.06 μ mであった。

【0249】

E x F-8の固体分散物を以下の方法で分散した。

【0250】

水を30%含むE x F-8のウェットケーキ1400gに水及びW-2を70g加えて攪拌し、E x F-8を70g加えて攪拌し、E x F-8濃度30%のスラリーとした。次にアイメックス（株）製ウルトラビスコムル（UVM-2）に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700ml充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5リットル/minで8時間粉碎した。

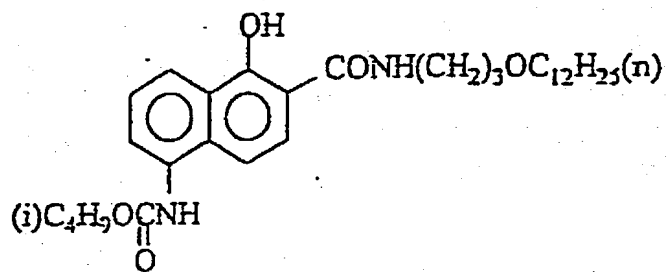
【0251】

上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

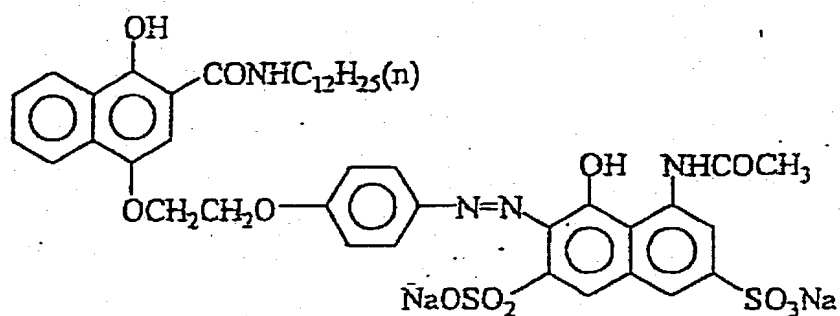
【0252】

【化 5 9】

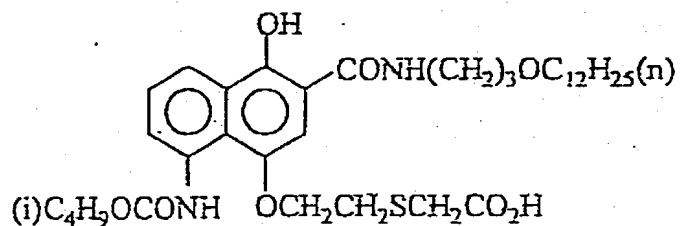
ExC-1



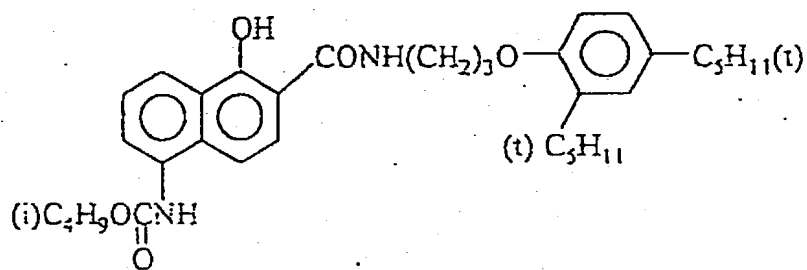
ExC-2



ExC-3



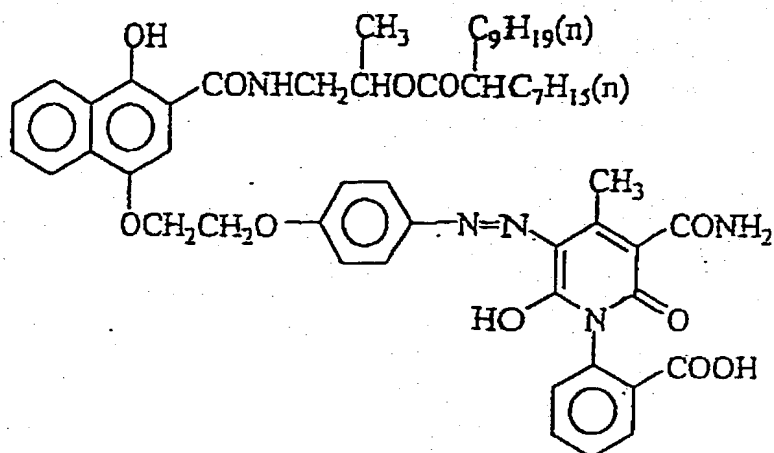
ExC-4



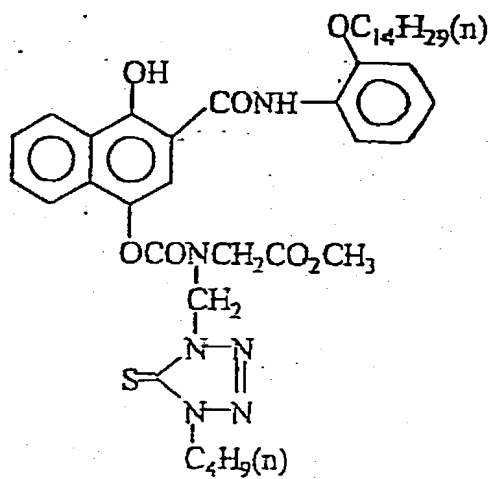
【 0 2 5 3】

【化 60】

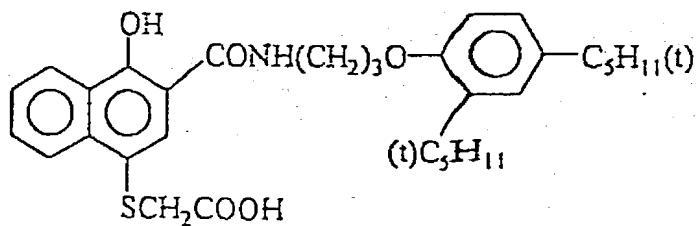
ExC-5



ExC-6



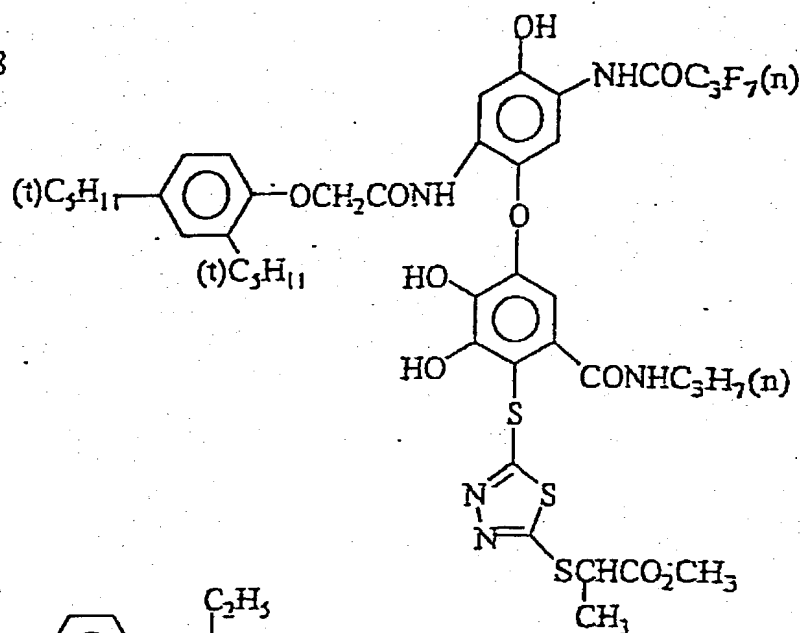
ExC-7



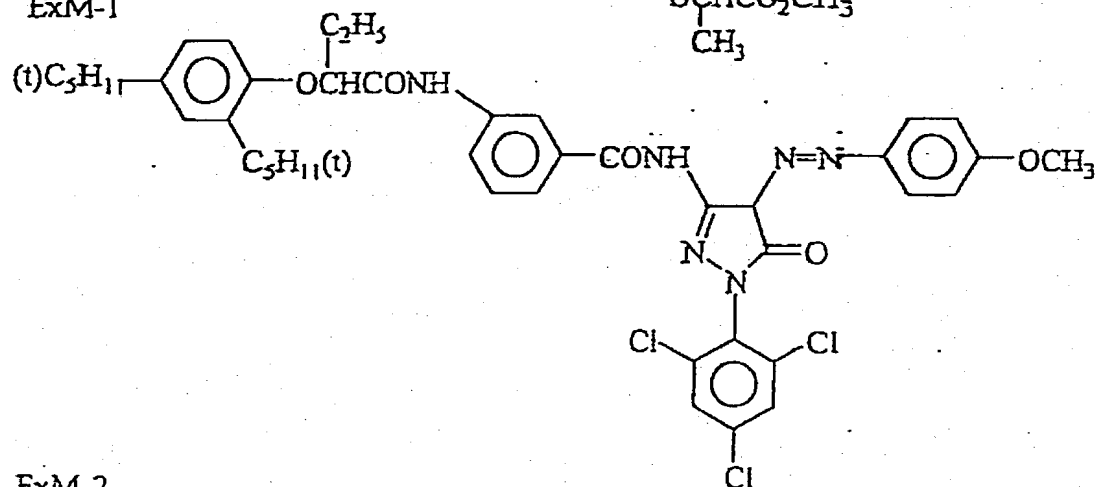
【0254】

【化 6 1】

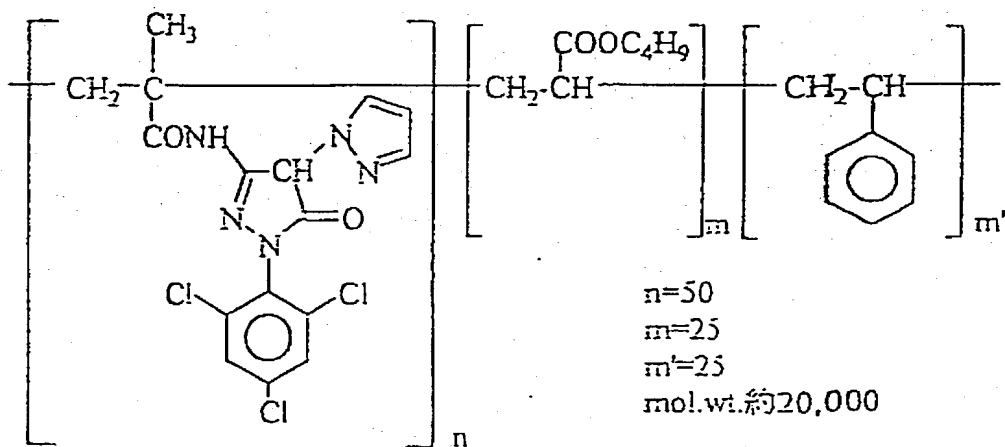
ExC-8



ExM-1



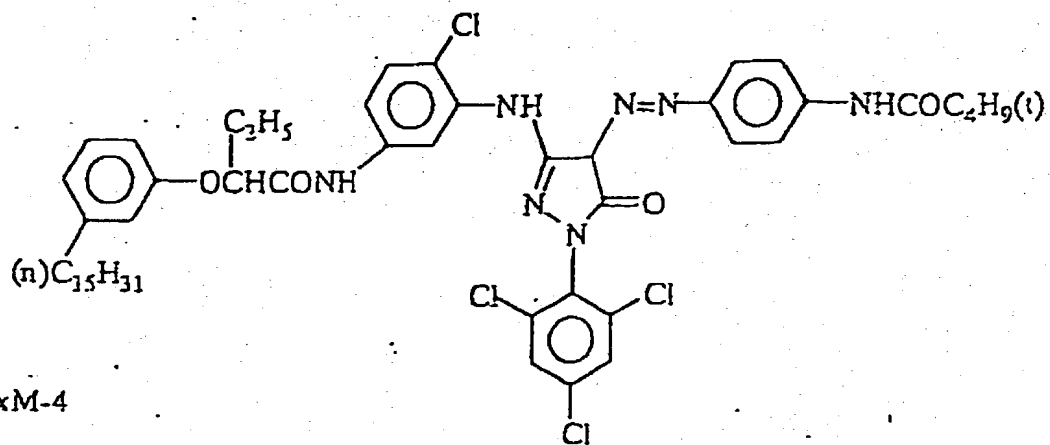
ExM-2



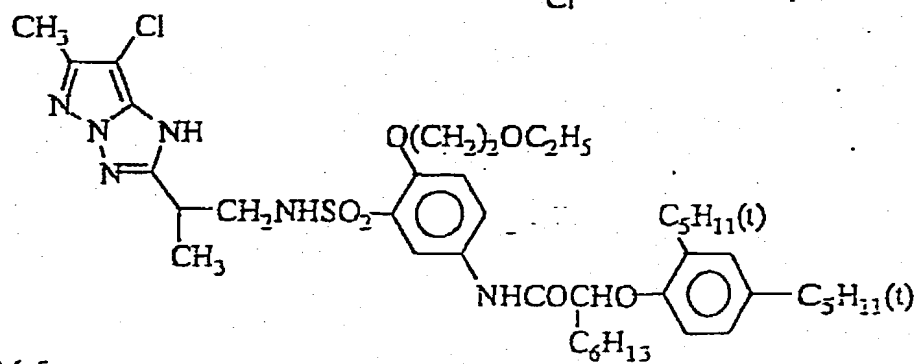
【0 2 5 5】

【化 6 2】

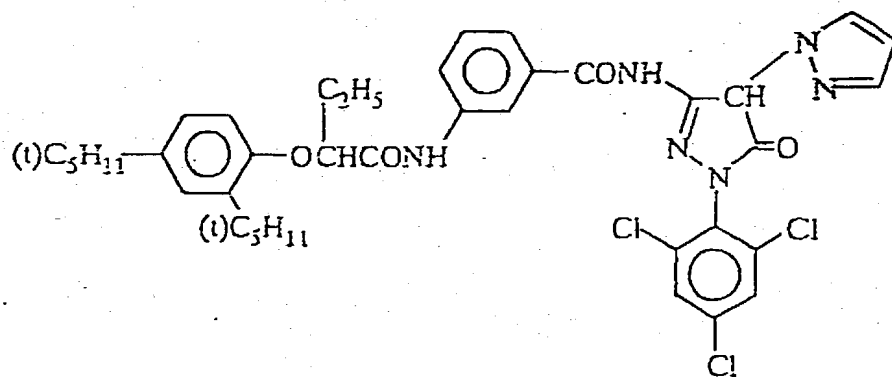
ExM-3



ExM-4



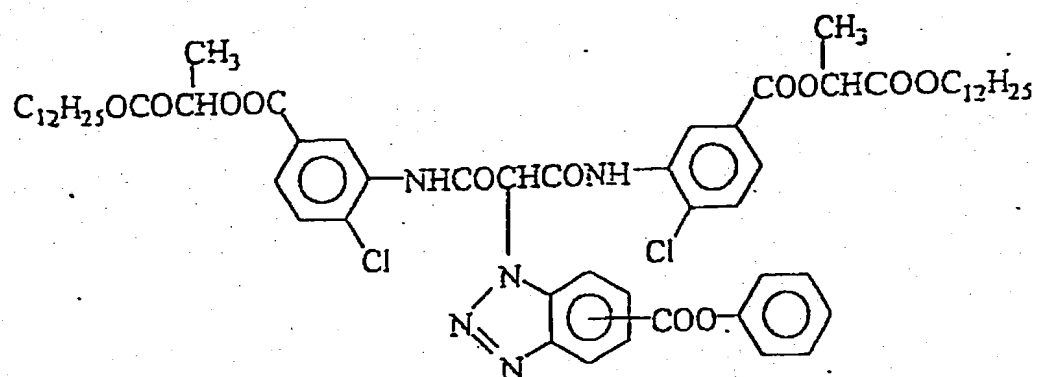
ExM-5



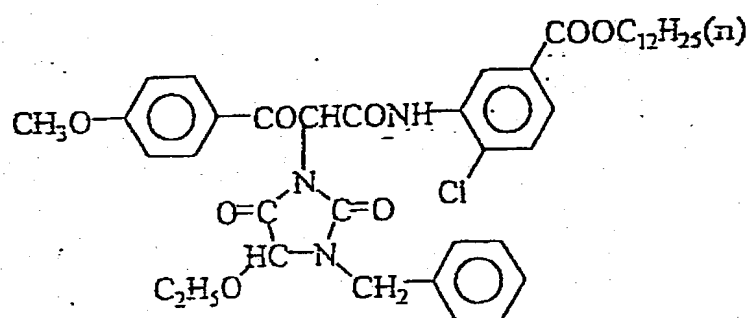
【0 2 5 6】

【化 6 3】

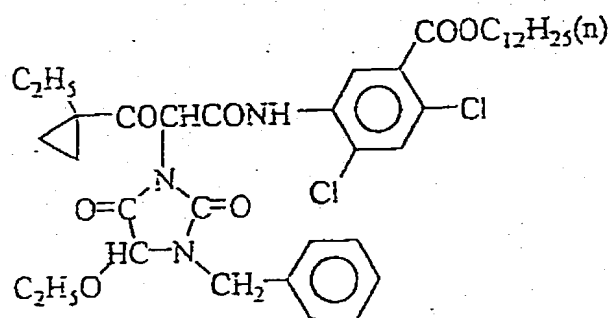
ExY-1



ExY-2



ExY-3

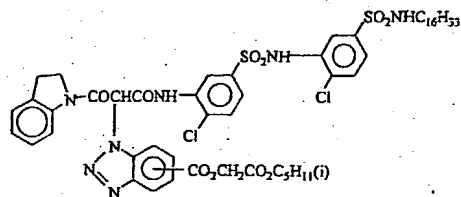


【0 2 5 7】

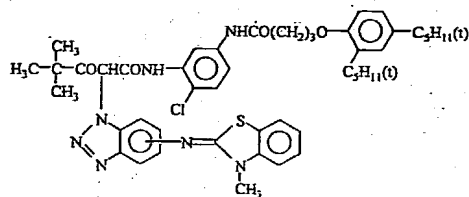
【化 64】

発明番号=A009901606 特許 提出日 平成11年 3月31日 頁: 136/ 187

ExY-4



ExY-5

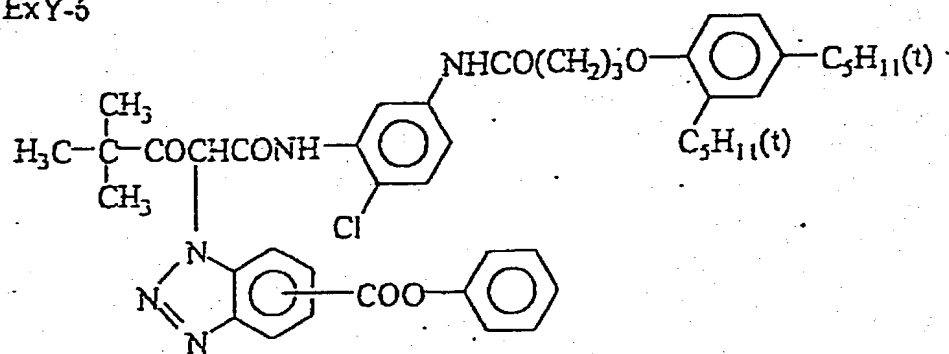


[0347]

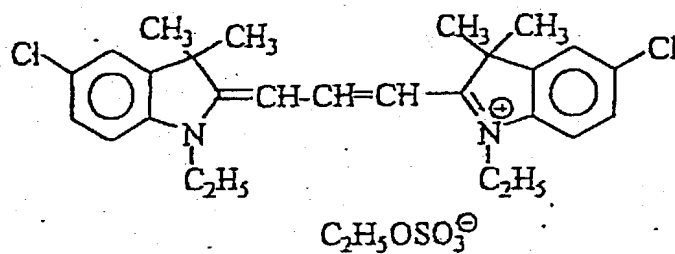
【0258】

【化 6 5】

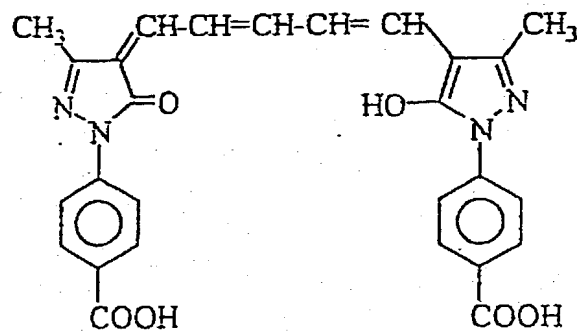
ExY-5



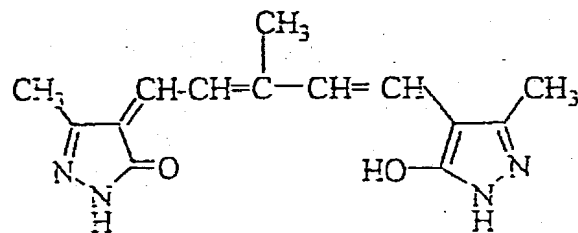
ExF-1



ExF-2



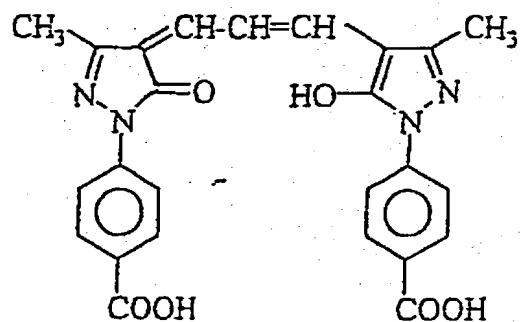
ExF-3



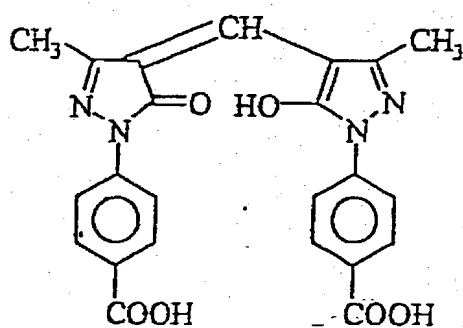
【0 2 5 9】

【化 66】

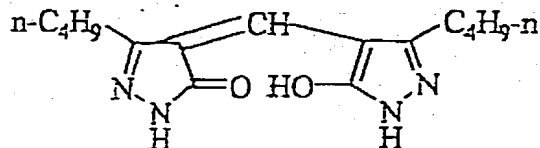
ExF-4



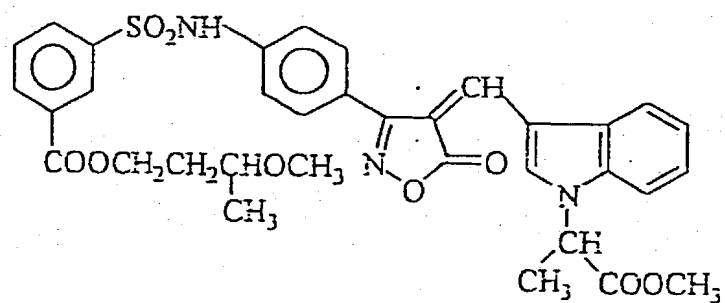
ExF-5



ExF-6



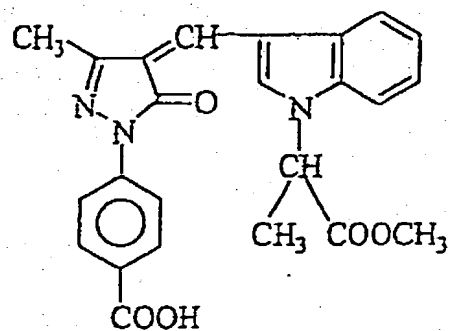
ExF-7



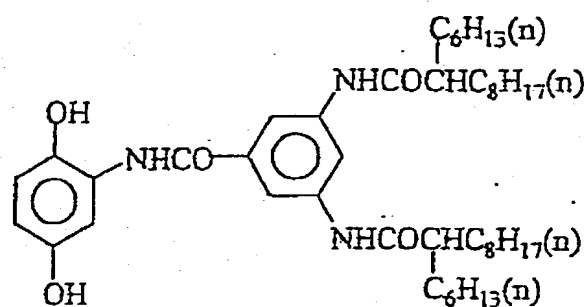
【0260】

【化 6 7】

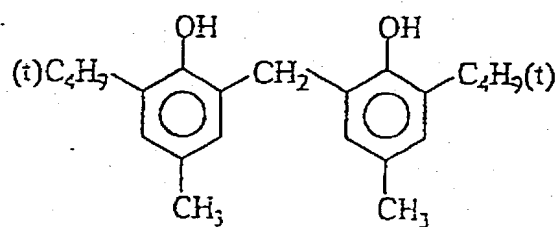
ExF-8



Cpd-1



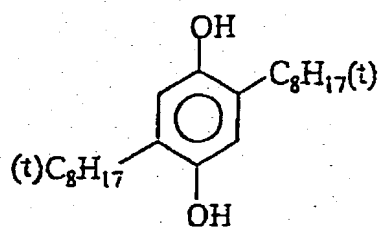
Cpd-2



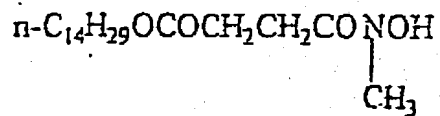
【 0 2 6 1 】

【化 68】

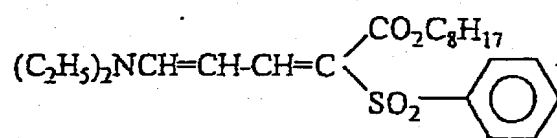
Cpd-3



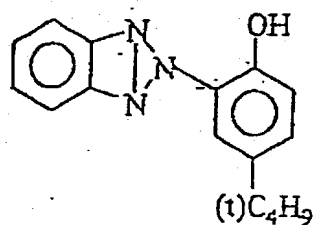
Cpd-4



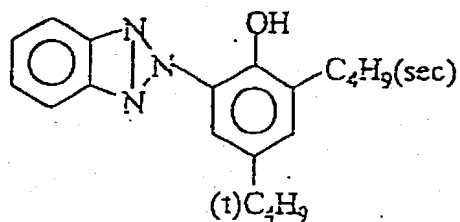
UV-1



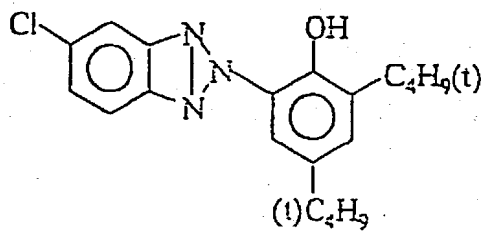
UV-2



UV-3



UV-4

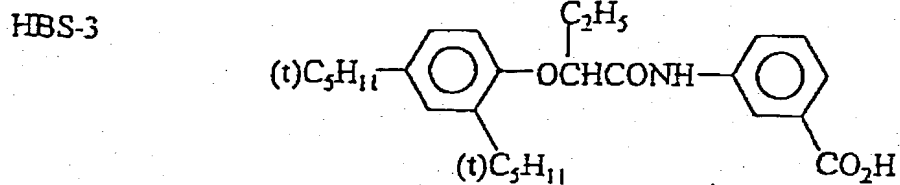


【0262】

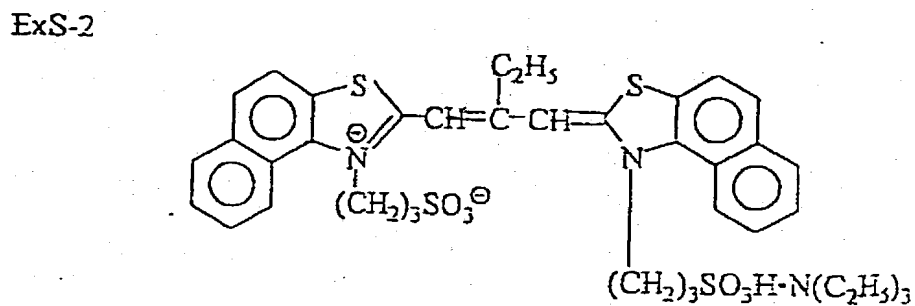
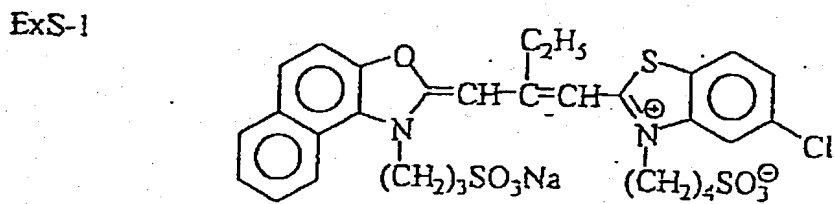
【化 6 9】

HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジーη-ブテルフタレート



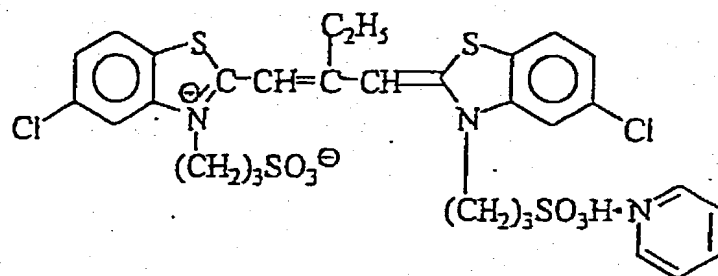
HBS-4 トリ (2-エテルヘキシル) ホスフェート



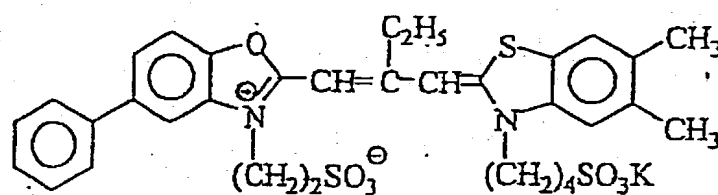
【 0 2 6 3 】

【化 7 0】

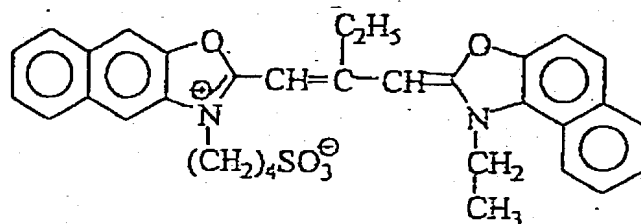
ExS-3



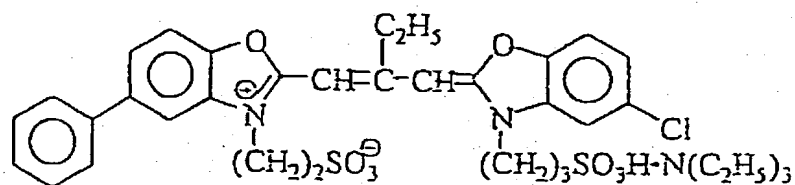
ExS-4



ExS-5



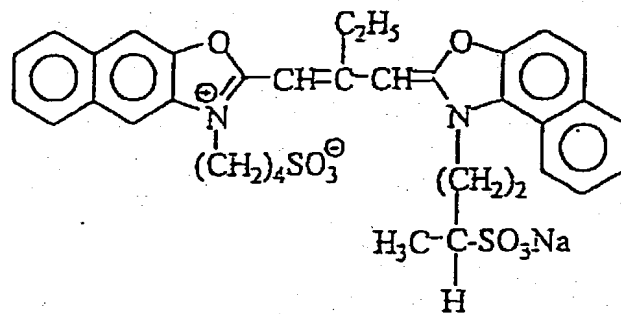
ExS-6



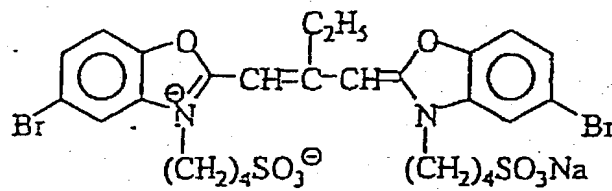
【0 2 6 4】

【化 7 1】

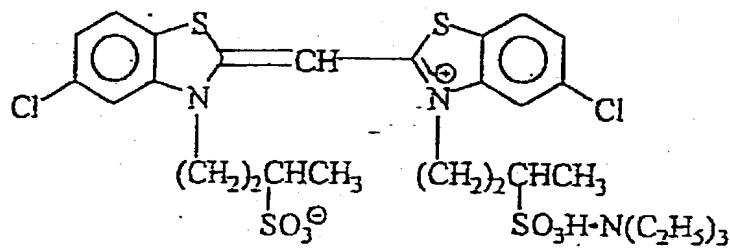
ExS-7



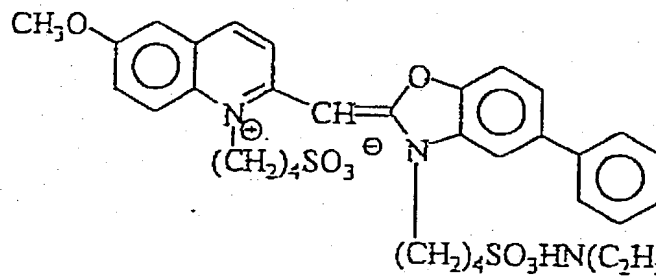
ExS-8



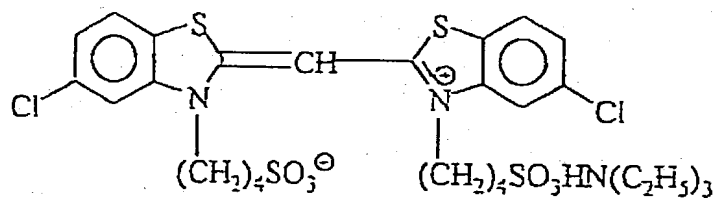
ExS-9



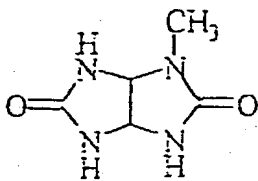
ExS-10



ExS-11

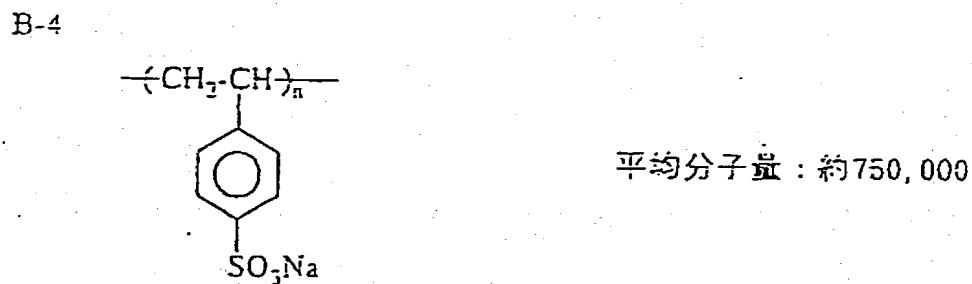
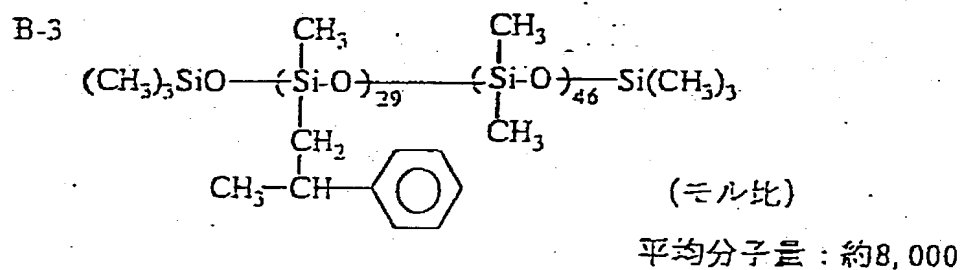
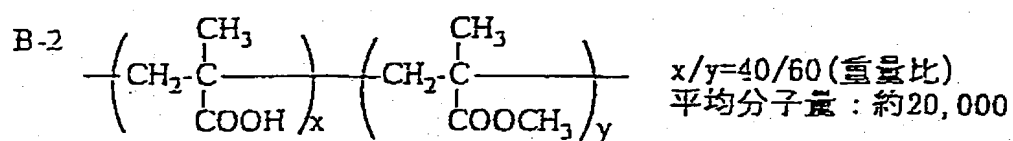
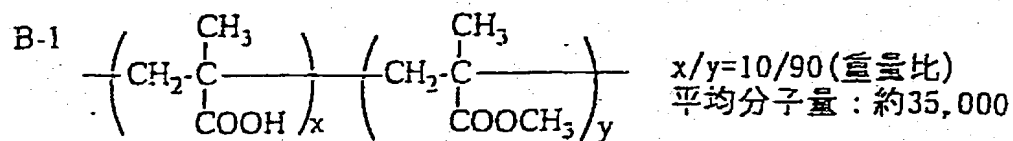
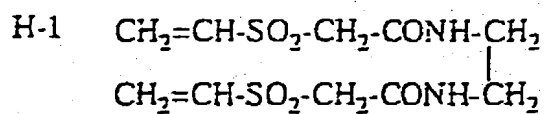


S-1



【0 2 6 5】

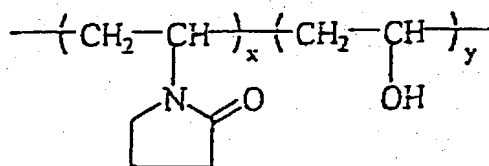
【化 7 2】



【 0 2 6 6】

【化 7 3】

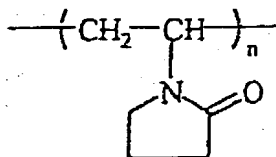
B-5



$x/y=70/30$ (重量比)

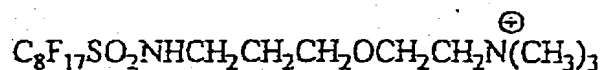
平均分子量：約17,000

B-6

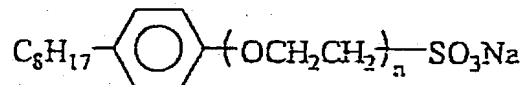


平均分子量：約10,000

W-1

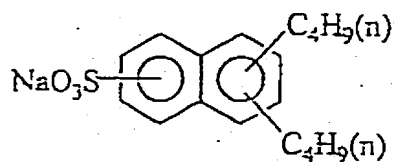


W-2

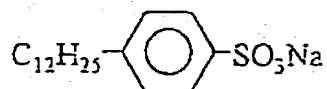


$n=2 \sim 4$

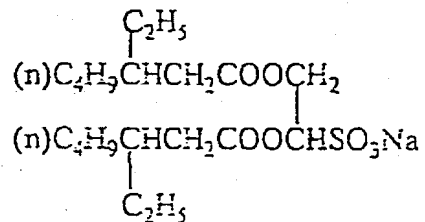
W-3



W-4



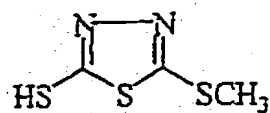
W-5



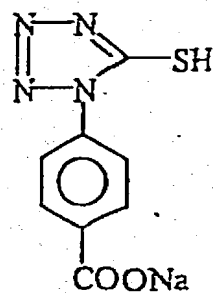
【0 2 6 7】

【化 74】

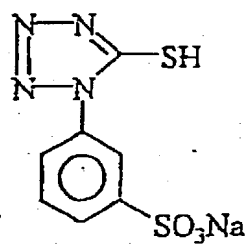
F-1



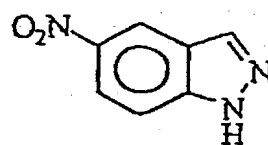
F-2



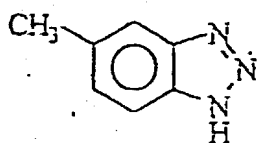
F-3



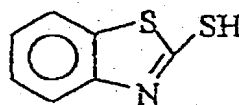
F-4



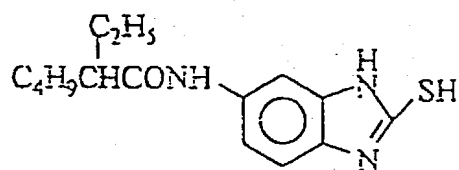
F-5



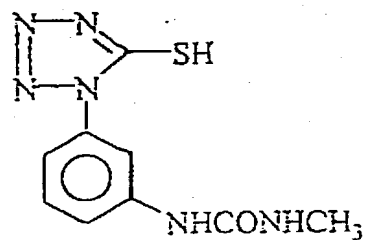
F-6



F-7



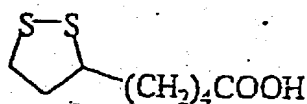
F-8



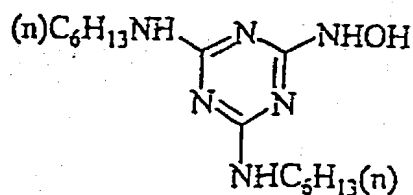
【0268】

【化 75】

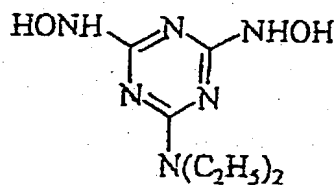
F-9



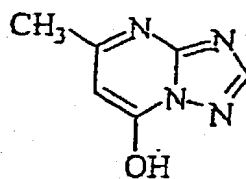
F-10



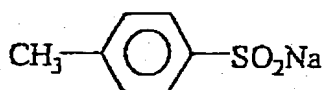
F-11



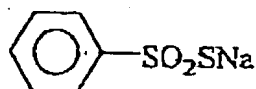
F-12



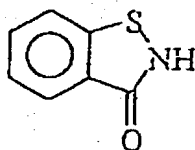
F-13



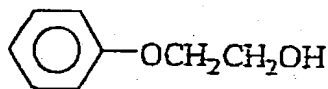
F-14



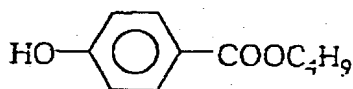
F-15



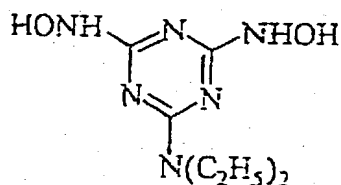
F-16



F-17



F-18



【0269】

(試料 102 ~ 114)

例示化合物として示した赤外線吸収色素及び公知の赤外線吸収色素の中から表 2 に示したように幾つかを選択し、それらを表 3 に示したように試料 101 の第 7 層（赤感光層群と緑感光層群間の中間層）及び第 12 層（緑感光層群と青感光層群間のイエローフィルター層）の両方又は一方に添加して、試料 101 ~ 114 を作製した。添加量は一つの層について 20 mg/m^2 である。選択した各赤

外線吸収色素は、いずれも固体分散物の形態で感光材料試料に添加された。その固体分散物は下記の方法にしたがって調製された。

表 2 には、この方法にしたがって調製して塗布した色素の固体分散物塗布試料 201～209 について、それらの自動現像機処理後及び BR 緩衝液浸漬後の色素残存率を示した。

【0270】

【表 2】

(表 2)

試料番号	赤外線吸収染料	塗布試料の λ max	自動現像処理後 の色素残存率	BR 緩衝液浸漬 後の色素残存率
201	(1)	922nm	95%	97%
202	(3)	911nm	93%	94%
203	(9)	947nm	96%	97%
204	(20)	913nm	97%	99%
205	(26)	900nm	95%	96%
206	(e)	870nm	10%	15%
207	(b)	888nm	40%	76%
208	(a)	730nm	83%	93%
209	(f)	820nm	45%	80%

【0271】

試料 101～114 は、ISO1007 規格に従った 135-24Ex (通常の 35 ミリ、24 枚撮りのパトローネ入り) の形態に加工して以下の試験に使用した。

【0272】

〔参考例 1〕

＜固体微粒子分散物の作成＞

赤外線吸収色素の固体分散物の調製方法と、処理後の塗布層中への色素残留率試験結果を示す。

(色素の固体微粒子分散物の調製)

表 2 に示す色素は、できる限り乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い

、乾燥固形分 2.5 g に対し、5 % のカルボキシメチルセルロース水溶液 15 g を加えて、全量を 63.3 g としてよく混合しスラリーとした。直径 0.8 ~ 1.2 mm のガラスビーズ 100 cc とスラリーを分散機 (1/16 G、サンドグラインダーミル、アイメックス (株) 製) に入れて 12 時間分散した後、色素濃度が 2 % になるように水を加えて色素分散物を得た。

【0273】

(塗布試料の作成)

下塗りを施したポリエチレンテレフタレートフィルムに、下記の塗布液を塗布し、塗布試料を作成した。

【0274】

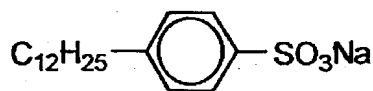
塗布液

ゼラチン	3 g / m ²
色素 (例示化合物) の固体微粒子分散物	25 mg / m ²
1, 2-ビス (ビニルスルホニルアセトアミド) エタン (硬膜剤)	56 mg / m ²
化合物 A	20 mg / m ²

【0275】

【化 76】

(化合物 A)



【0276】

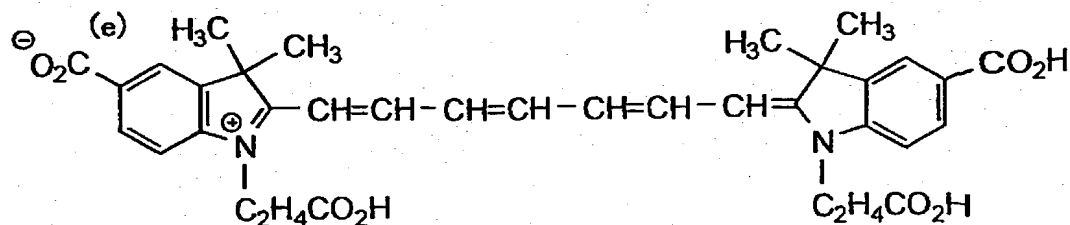
(塗布試料の評価)

得られた塗布試料を分光光度計 (U-2000、日立 (株) 製) を用いて、分光吸収を測定し、最大吸収波長 (λ_{max}) の値を得た。次に塗布試料を自動現像機 (FPM9000、富士写真フイルム (株) 製) で処理し、処理前の λ_{max} における吸収と処理後の λ_{max} における吸収の比から色素の残存率を求めた。別に、塗布試料を、35 °C で pH 10.0 の BR (Britton-Robinson) 緩衝に 45 秒間浸漬し、浸漬前の λ_{max} における吸収と浸漬後の λ_{max} における吸収の比から

色素の残存率を求めた。以上の結果を表2に示す。

【0277】

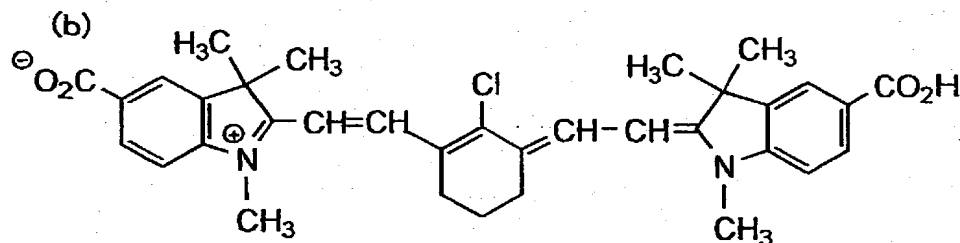
【化77】



(特開平3-138640号公報記載の1-8)

【0278】

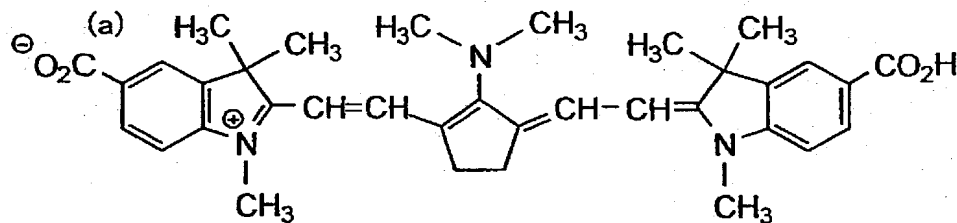
【化78】



(特開昭3-138640号公報記載の1-9)

【0279】

【化79】

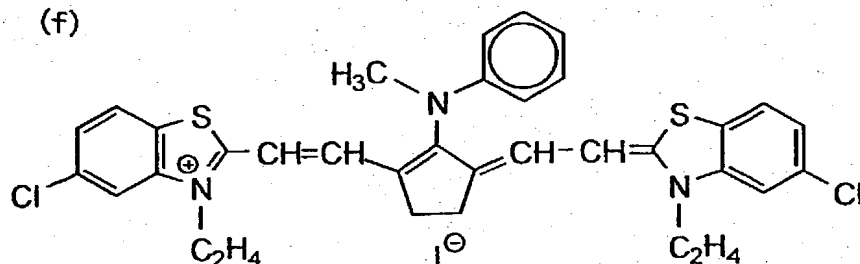


(特開昭3-138640号公報記載の1-10)

【0280】

【化 80】

(f)



(特開平1-266536号公報記載の1-9)

【0281】

例示化合物(1)、(3)、(9)、(20)、(26)は、いずれも本発明への適用に好ましい赤外線吸収波長と高い色素残存率を示した。

【0282】

2. 現像処理

本発明の方法の現像処理及び画像情報読み取り装置として富士写真フイルム(株)製自動現像機FP-363SCに画像読み取り装置を設けるなど下記の改造を行った実験用の画像読み取り装置付き現像処理装置と下記の現像処理仕様によって現像処理と画像情報の読み取りを行った。すなわち、富士写真フイルム(株)製自動現像機FP-363SCの漂白槽をリンス槽に変更し、このリンス槽からフイルムを取り出してリザーバーを経て第一画像情報読み取り部に送られるように搬送経路を設け、さらに第一画像情報読み取り部から別のリザーバーと第2画像情報読み取り部に接続するように改造した。

【0283】

この装置におけるカラーフイルムの流れは、次のようになる。すなわちカラーフイルムは、現像槽で現像が行われたのち、第1のリンス槽で水によるリンスが行われ、第1のリンス槽からスクイズされて搬送機構によって送り出され、リザーバーを経て第一画像情報読み取り部に到達し、第一画像情報の読み取りが行われる。この読み取りののち、フイルムは、搬送機構によって別のリザーバーを経て第二画像情報読み取り部に至り、第二画像情報の読み取りが行われる。

【0284】

なお、この読み取りが行われたカラーフイルムは、本発明の方法では廃棄して

よいが、画像をデジタル画像情報としてあるいはそれを経てカラープリントなどに出力した形として得るほかに、現像済みフィルムも残したい場合のために、この実験用装置では、さらに本来の安定浴槽（２）が漂白定着槽に変更されて漂白定着液が充填されており、また安定浴槽（３）には安定液が充填されている。したがって画像読み取りを終えたフィルムを漂白定着槽で脱銀し、安定浴槽で画像安定化を行って乾燥部を経て市場のカラーラボで処理したものと同一画像品日の現像済みフィルムも得ることができる。ただし、この場合は現像槽には、標準処方かそれに準じるカラー現像液を用いる必要がある。

【 0 2 8 5 】

試料 1 0 1 ～ 1 1 4 の処理を次の処理仕様によって行った。

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3 分 0 5 秒	3 8 . 0 ℃	2 0 ml	1 0 . 3 L
第 1 リンス	2 5 秒	3 8 . 0 ℃	1 0 ml	3 . 6 L

リザーバ経由の搬送

第一画像情報読み取り

リザーバ経由の搬送

第二画像情報読み取り

〔必要によって下記の付加的処理可能（本発明の範囲外）〕

漂白定着	1 3 秒	3 8 . 0 ℃	5 ml	1 . 9 L
安 定	1 3 秒	3 8 . 0 ℃	3 0 ml	1 . 9 L
乾 燥	3 0 秒	6 0 ℃		

* 補充量は感光材料 3 5 mm 幅 1 . 1 m 当たり（2 4 E x . 1 本相当）

【 0 2 8 6 】

以下に処理液の組成を示す。

（発色現像液）

	タンク液（g）	補充液（g）
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0	4.0
4、5－ジヒドロキシベンゼン－1，3－ジスルホン酸ナトリウム	0.4	0.5

ヒドロキシルアミン	10.0	15.0
亜硫酸ナトリウム	4.0	9.0
ジエチレングリコール	10.0	17.0
炭酸カリウム	39.0	59.0
エチレン尿素	3.0	5.5
臭化カリウム	1.4	—
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル) アミノ] アニリン硫酸塩	4.7	11.4
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.25

【0287】

以下は本発明の処理工程ではなく、付加的な処理用のものである。

(漂白定着液)	タンク液	補充液
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム-水塩	120 g	180 g
臭化アンモニウム	50 g	70 g
チオ硫酸アンモニウム (750 g/L)	280 ml	1000 ml
重亜硫酸アンモニウム水溶液 (72%)	20 g	80 g
イミダゾール	5 g	45 g
1-メルカプト-2-(N, N-ジメチルアミノエチル) テトラゾール	1 g	3 g
コハク酸	30 g	50 g
マレイン酸	40 g	60 g
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (アンモニア水と硝酸で調整)	4.6	4.0

【0288】

(安定液)	タンク液、補充液共通
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03 g

p-ノニルフェノキシポリグリシドール

(グリシドール平均重合度 10) 0.4 g

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.05 g

1, 2, 4-トリアゾール 1.3 g

1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン
0.75 g

1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン 0.10 g

水を加えて 1.0 L

pH 8.5

【0289】

〔参考例 (標準現像処理) 〕

本発明例に示す方法によって得られた画像の品質がカラー写真市場で通常行われる凡用処理で得られる画像品質と同等であることを示すために参考例として前述した標準処理による現像も行った。標準処理は、下記のカラーネガ用現像機と処理仕様によって現像処理を行った。すなわち、自動現像機としては、富士写真フイルム (株) 製自動現像機 F P - 3 6 3 S C を用い、処理工程及び処理液組成は以下の仕様のものである。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	38.0℃	20ミリリットル	10.3リットル
漂 白	50秒	38.0℃	5ミリリットル	3.6リットル
定 着(1)	50秒	38.0℃	—	3.6リットル
定 着(2)	50秒	38.0℃	7.5ミリリットル	3.6リットル
安 定(1)	20秒	38.0℃	—	1.9リットル
安 定(2)	20秒	38.0℃	—	1.9リットル
安 定(3)	20秒	38.0℃	30ミリリットル	1.9リットル
乾 燥	1分30秒	60℃		

* 補充量は感光材料 35 mm 巾 1.1 m 当たり (24 Ex. 1 本相当)

【0290】

安定液は(2)→(2)→(1)への向流方式であり、定着液も(2)から(1)へ向流配管で接続されている。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm巾1.1m当たりそれぞれ2.5ミリットル、2.0ミリットル、2.0ミリットルであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【0291】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0	4.0
4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸ナトリウム	0.4	0.5
ヒドロキシルアミン	10.0	15.0
亜硫酸ナトリウム	4.0	9.0
ジエチレングリコール	10.0	17.0
炭酸カリウム	39.0	59.0
エチレン尿素	3.0	5.5
臭化カリウム	1.4	—
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン硫酸塩	4.7	11.4
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.25

【0292】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム一水塩	128	180
臭化アンモニウム	50	70
コハク酸	30	50

イミダゾール	20	30
マレイン酸	40	60
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
p H [アンモニア水で調製]	4.4	4.0

【0293】

(定着液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
重亜硫酸アンモニウム (72%溶液)	20	80
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750g/リットル)	280 ミリリットル	1000 ミリリットル
イミダゾール	5	45
2-(N,N-ジメチル)エチルアミノメルカプトテトラゾール	1.0	3.0
エチレンジアミン四酢酸	8	12
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
p H [アンモニア水、酢酸で調製]	7.0	7.0

【0294】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03	
p-ノニルフェノキシポリグリシドール		
(グリシドール平均重合度10)	0.4	
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05	
1, 2, 4-トリアゾール	1.3	
1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)		
ピペラジン	0.75	
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン		
	0.10	
水を加えて	1.0 リットル	
p H	8.5	

【0295】

3. 画像の読み取りと画像処理

試料 1 0 1 ~ 1 1 4 について、先の図 1 で説明した第一及び第二画像情報読み取り部 1 1 2、1 1 4 で読み取った第一及び第二画像情報を、図 6 で説明したデジタル画像処理部 7 0 でポジ画像を生成しプリンタに出力した。第 1 画像情報読み取り用の照射光は、タングステン灯光源にクロム蒸着干渉フィルターを組み合わせた透過波長域が 9 0 0 ~ 9 9 0 nm のバンド幅の照射光である。また、第二画像情報読み取り用には、タングステンハロゲンランプに赤、青、緑のカラー画像濃度計用のフィルターを組み合わせた読み取り装置を使用し、緑フィルターを用いて中間感光層の画像を測定した。

【0 2 9 6】

上記の構成で制作された入力用画像を電氣的画像信号に変換し、その信号を入力してポジ画像を作ることができる市販の入力機の例として高速スキャナー／画像処理ワークステーション S P - 1 0 0 0 (富士写真フイルム (株) 製)、市販の出力機の例としてレーザープリンター／ペーパープロセサー L P - 1 0 0 0 P (富士写真フイルム (株) 製) を使用した。また、S P - 1 0 0 0 に関しては、前記画像処理が行えるようにプログラムソフトを変更して使用した。

また、標準処理には、現在一般的な面露光方式の富士写真フイルム (株) 製ミニラボ P P - 1 2 5 7 V を使用した。この装置は現像処理済みカラーネガを透過してカラーペーパー上に焼き付けが行われる同時全面露光方式のプリンターが搭載され、フィルターの制御でカラーバランスや焼き付け露光量を調節する現在の市場で普通に行われている方式のプリンタープロセサである。

【0 2 9 7】

本発明例及び参考例 (標準処理) の現像済みフイルムのプリントには、いずれもカラーペーパーとして市販のフジカラーペーパー SUPER FA Type D を使用し、現像処理は一般用のカラーペーパー処理処方 C P - 4 8 S とその処理剤 (いずれも富士写真フイルム (株) 製) を用いて行った。

【0 2 9 8】

4. 写真特性試験の方法

以下の 3 通りの試験を行って写真性の評価を行った。

(1) 画像鮮鋭度及び遮光性

画像鮮鋭度試験は、J I S 法に準拠した矩形波に対する M T F 周波数応答特性試験方法によって試験した。

その際に、周波数が 4 0 本 / m m 及び 8 本 / m m における応答特性値を鮮鋭度の尺度とした。

(2) 官能評価

各試験用フィルムに I S O 5 8 0 0 (カラーネガフィルムの感度測定法) 記載の標準 C 光源による照明のもとで標準露光量、その 1 / 2 のアンダー露光及び標準の 4 倍のオーバー露光の 3 水準の露光量で、グレーの壁を背景に人物のスナップ撮影をし、上記の現像処理条件によって現像を行い、評価用の画像のネガフィルムを作成した。

こうして得られたネガ画像から評価用のカラー画像のプリントを得た。この評価用カラープリントの色彩度と階調を重点に総合画質を、写真評価を専門とする 1 0 人に下記 5 点法で採点してもらい平均点で評価した。

【 0 2 9 9 】

非常に劣り、許容できない。 1 点

やや劣り、許容できない。 2 点

比較的に劣るが許容できる。 3 点

比較的に優れ、好ましい。 4 点

非常に好ましい。 5 点

【 0 3 0 0 】

5. 試験結果

試験結果を表 3 に記載した。

【 0 3 0 1 】

【表3】

(表3)

試料	赤外線吸収色素 ¹⁾		画像鮮鋭度		画質(官能評価)			備考
	第7層	第12層	8本/mm	40本/mm	-2 絞り	標準	+4 絞り	
101	—	—	80	16	2.5	3.0	2.0	比較例 本発明
102	(1)	—	85	23	3.0	3.5	2.5	
103	(9)	—	85	22	2.5	3.0	2.5	
104	(26)	—	85	22	3.0	3.5	2.5	
105	—	(1)	85	24	3.0	3.0	3.0	
106	—	(9)	85	20	3.0	3.0	3.0	
107	(1)	(1)	88	25	3.5	3.5	3.0	
108	(3)	(3)	88	25	3.5	3.5	3.5	
109	(9)	(9)	85	24	3.5	4.0	4.0	
110	(20)	(20)	85	24	3.5	4.0	3.5	
111	(26)	(26)	85	24	3.5	3.5	3.5	
112	(a)	(a)	80	20	3.0	3.0	3.0	
113	(e)	(e)	78	19	3.0	3.5	3.0	
114	(f)	(f)	78	20	3.0	3.0	2.5	
(101)	—	—	85	21	3.0	3.5	3.0	参考例

(注) 赤外線吸収色素欄の()は、例示化合物番号。

【0302】

表3から判るように、赤外線吸収色素を含まない比較例の試料101は、画像鮮鋭度が低く、画質の官能評価も不満足であるが、現像済み試料には残存銀微粒子が認められており、その影響と考えられる。これに対して例示化合物として挙げた赤外線吸収色素を用いた試料102～111はすべての評価項目にわたって比較例よりも優れた結果を与えており、とくに官能評価において満足な画質であった。吸収波長が本発明への好ましい適用範囲よりも短波長(730nm)の公知の赤外線吸収色素(a)を用いた試料112は、試料102～111よりも解像性がやや劣り、色素残存率が本発明への好ましい適用範囲よりも低い公知の赤外線吸収色素(e)あるいは(f)を用いた試料113及び114も、試料102～111よりも解像性がやや劣り、色濁りなどのために官能性評価もやや低かったが、いずれも赤外線吸収色素を添加しない試料101よりは、優れた官能性及び解像性の評価を得た。

また、これらを市場の平均的品質を代表すると考えられる参考例として示した試料101の標準現像試料と比較すると、現像処理の後期工程を省略してあるにもかかわらず、本実施例の方法によって画質を維持したまま、又はむしろ向上させて、かつ本発明の目的とする簡易性、迅速性を実現できたことが示された。

【0303】

〔実施例2〕

実施例1におけるカラー現像処理工程を下記の黑白現像処理工程に置き換えたことと、第二読み取り用の読み取り光の波長を1100～1180nmに透過域を有するクロム蒸着膜の干渉フィルターを用いた以外は、変更しないで実施例1の試験を繰り返した。

処理及び読み取り工程と処方の仕様は、つぎのとおりである。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
黑白現像	60秒	38.0℃	10ml	10.3L
リンス(水浴)	13秒	38.0℃	10ml	3.6L

リザーバ経由の搬送

第一画像情報読み取り

リザーバ経由の搬送

第二画像情報読み取り

【0304】

〔黒白現像液〕

〔タンク液〕

ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸

・ 5ナトリウム塩 1.5 g

ジエチレントリアミン五酢酸・ 5ナトリウム塩 2.0 g

亜硫酸ナトリウム 30 g

ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム 20 g

炭酸カリウム 15 g

重炭酸カリウム 12 g

1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル

-3-ピラゾリドン 1.5 g

臭化カリウム 2.5 g

チオシアン酸カリウム 1.2 g

ヨウ化カリウム 2.0 mg

ジエチレングリコール 13 g

水を加えて 1000ミリリットル

p H 9.60

p Hは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

試験結果を表4に示す。表4では、黒白現像であるにも拘わらず実施例1とほぼ同等の画像品質が得られたことを示している。したがって、本発明のカラー画像形成方法に黒白現像を適用すると、現像液の管理が容易で、現像汚れを生じにくく、現像時間も短いなどの利点があり、画質の点でもカラー現像液を用いた場合に劣らないことが示された。

【0305】

【表4】

(表4)

試料	赤外線吸収色素 ¹⁾		画像鮮鋭度		画質(官能評価)			備考
	第7層	第12層	8本/mm	40本/mm	-2 紋り	標準	+4 紋り	
101	—	—	75	15	2.0	2.5	2.5	比較例
102	(1)	—	85	23	2.5	3.5	2.5	本発明
103	(9)	—	85	22	2.5	3.0	2.5	
104	(26)	—	85	22	3.0	3.5	3.0	
105	—	(1)	85	24	3.0	3.0	3.0	
106	—	(9)	85	20	3.0	3.0	3.0	
107	(1)	(1)	88	25	3.5	3.5	3.0	
108	(3)	(3)	88	25	3.5	3.5	3.5	
109	(9)	(9)	85	24	3.5	3.5	4.0	
110	(20)	(20)	85	24	3.5	4.0	3.5	
111	(26)	(26)	85	24	3.5	3.5	3.5	
112	(a)	(a)	80	20	2.5	3.0	2.5	
113	(e)	(e)	78	19	3.0	3.0	3.0	
114	(f)	(f)	78	20	2.5	3.0	2.5	

(注) 赤外線吸収色素欄の()は、例示化合物番号。

〔実施例 3〕

試料 1 0 2 については、実施例 1 における発色現像を第一画像情報読み取りを赤感光層（シアン画層）についてのみ行い、青感光層（イエロー画像層）は、青フィルター付きの画像読み取り装置によって透過光によって読み取った。色濁りの少ないカラープリントが得られ、その実技の官能性評価は、実施例 1 の場合とほぼ同等であった。

【0 3 0 7】

〔実施例 4〕

実施例 1 の試料 1 0 2 において、第 1 層及び第 2 層に黒色コロイド銀を添加する代わりに第 1 層に例示染料 III-3 を $0.2 \text{ ミリモル} / \text{m}^2$ 、第 2 層に例示染料 III-3 を $0.1 \text{ ミリモル} / \text{m}^2$ となるように添加した以外は、試料 1 0 2 と同じに作製した試料を試料 1 1 5 とした。この試料について実施例 1 と同じ方法で試験を行って評価した結果を表 5 に示す。

表 5 は、本発明の試料同士の結果であるが、赤外線吸収色素含有中間層を用いたのみでなく、さらに黒色コロイド銀微粒子を消色型染料に置き換えたアンチハレーション層を用いた試料 1 1 5 は、黒色コロイド銀微粒子含有アンチハレーション層を用いた試料 1 0 2 に対して、画像鮮鋭度が向上し、視覚評価においてもアンダー露光領域からオーバー露光領域にわたる広い露光範囲において画像品質の明らかに向上することを示している。

【0 3 0 8】

【表 5】

(表 5)

試 料	画像鮮鋭度		画質(官能評価)		
	8本/mm	40本/mm	-2 絞り	標準	+4 絞り
102	85	23	3.0	3.5	2.5
115	90	26	3.5	4.0	3.0

【0 3 0 9】

【発明の効果】

撮影済みカラーフィルムを現像処理したのち、反射光及び透過光によって画像情報を読み取り、両読み取り情報に基づいて赤、青、緑のデジタル画像情報を得るという画像形成方法において、中間層に赤外線吸収色素を－シヨン色素を含有する撮影用カラー感光材料を使用することによって、鮮鋭度や彩度などの画像品質の優れた画像情報を精度よく短時間に読み取ってデジタル画像情報に変換することが可能となる。本発明の画像形成方法は、画像がデジタル画像情報の形で得られるので、カラープリントはもとより電子画像手段など各種の画像メディアに展開が可能である。

さらに、アンチハレーション層に消色型染料を使用すると、鮮鋭度や彩度などの画像品質がさらに向上し、しかも現像機中での感光材料の検出能やカメラないでの駒送り調整能に悪影響も及ぼさない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の方法の工程の流れを模式的に示すブロック図。

【図 2】

第一画像情報読み取り部 1 1 2 の構成を模式的に示すブロック図。

【図 3】

第二画像情報読み取り部 1 1 4 の構成を模式的に示すブロック図。

【図 4】

画像生成部 6 0 の構成を示すブロック図。

【図 5】

デジタル画像処理部 7 0 の構成を示すブロック図。

【符号の説明】

F フィルム

1 1、3 1、8 1 光源

1 2、3 2、8 2 ミラー

1 4、3 4、8 4 光量調整ユニット

1 6、3 6、8 6 レンズ

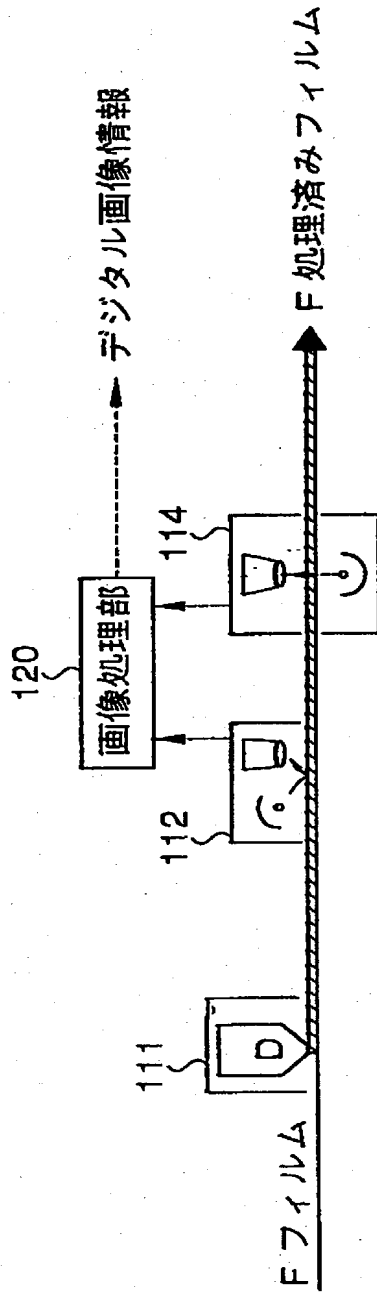
1 5、3 5、8 6 CCDエリアセンサ

- 1 7、3 7、8 7 増幅器
- 1 8、3 8、8 8 A/D変換器
- 1 9、3 9、8 9 CCD補正手段
- 2 0、4 0、9 0 ログ変換器
- 2 1、4 1、9 1 インターフェース
- 6 0 画像生成部
- 6 1、6 2、6 3 メモリ
- 6 4 線形変換部
- 6 5 加算部
- 7 0 デジタル画像処理部
- 7 1 デジタルカメラ
- 7 2 スキャナ
- 7 3 フロッピドライブ
- 7 4 MO (CD)
- 7 5 モデム
- 7 6 画像メモリ
- 7 7 色階調処理部
- 7 8 ハイパートーン処理部
- 7 9 ハイパーシャープネス処理部
- 1 1 1 現像部
- 1 1 2 第一画像情報読み取り部
- 1 1 4 第二画像情報読み取り部
- 1 2 0 画像処理部

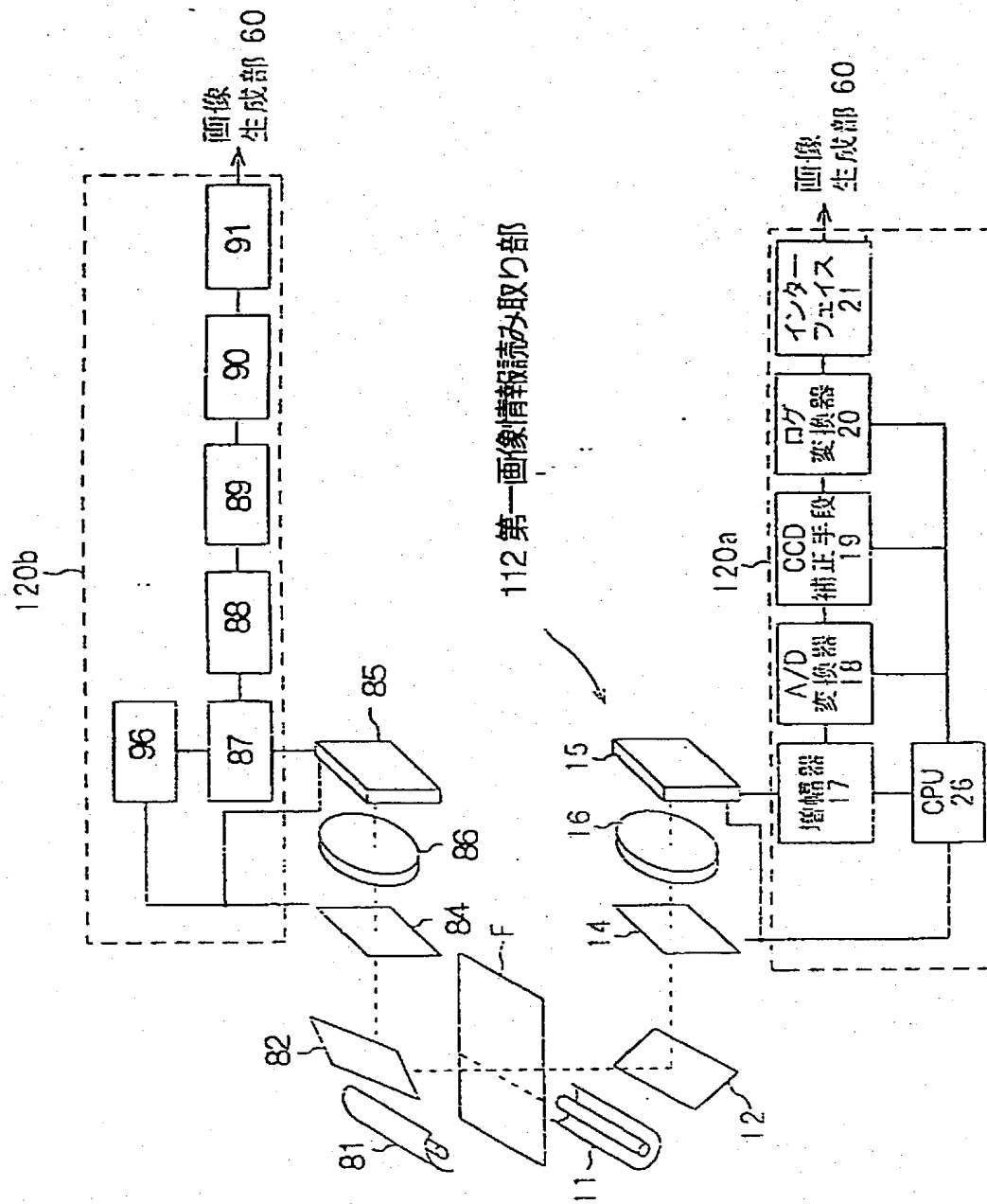
【書類名】

図面

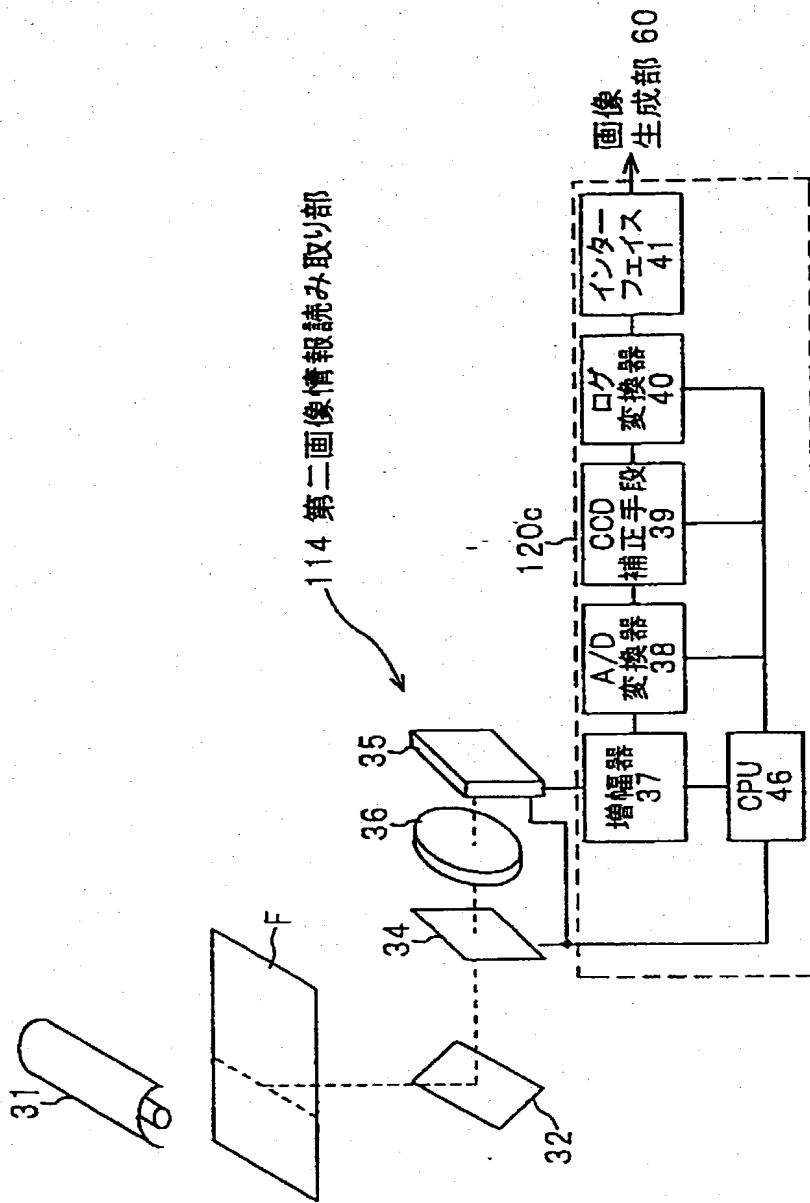
【図1】



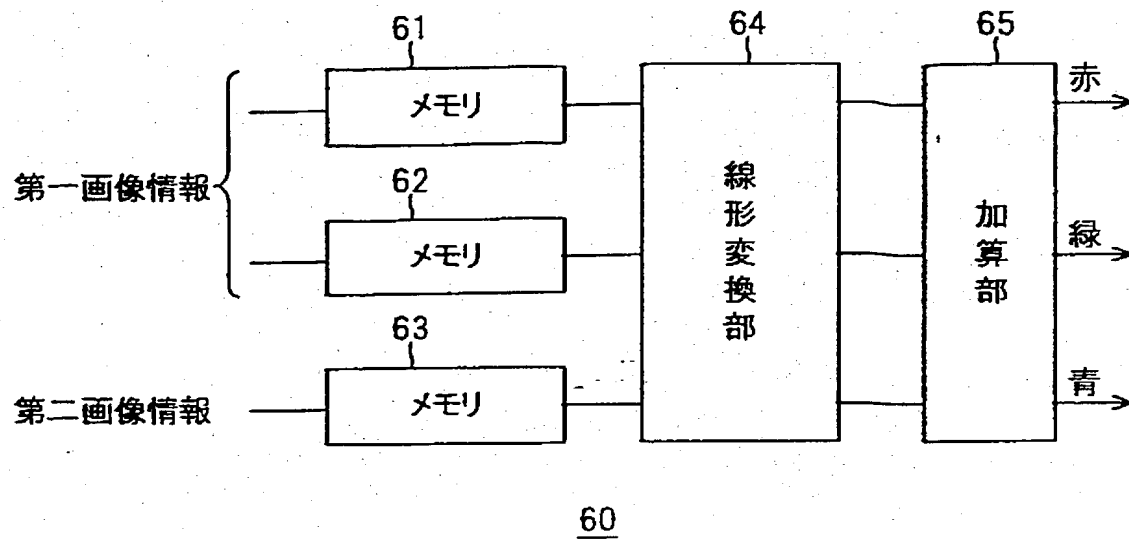
【図2】



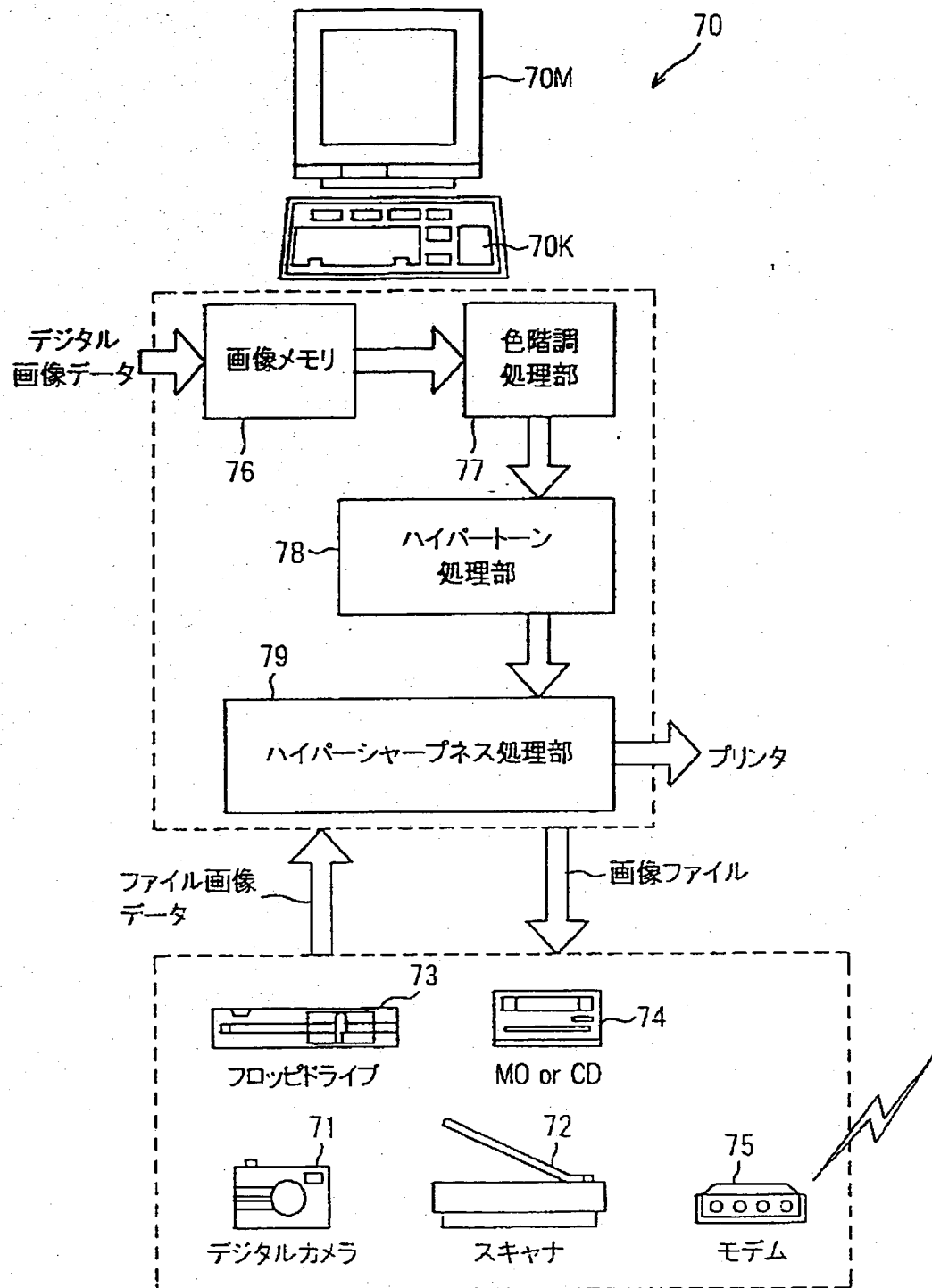
【図 3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 撮影済みカラーフィルムから画像情報を、識別性を上げて、精度良く、短時間に読み取ってデジタル画像情報に変換して利用できるカラー画像読み取り方法及びその読み取りによる画像形成に適したカラー写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 赤外線吸収色素を中間層に含有させたハロゲン化銀感光材料に現像処理を施し、得られた画像から反射光を利用する画像情報の光電的読み取りと、透過光を利用する画像情報の光電的読み取りを行い、読み取った反射光及び透過光の画像情報を電氣的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換するカラー画像読み取り方法。さらに、上記中間層のほかに消色型染料を含有するアンチハレーション層をも有する感光材料及びこの感光材料を用いる上記のカラー画像読み取り方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フイルム株式会社